

901070424

## PATENT COOPERATION TREATY

## PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

5

Translation

Applicant's or agent's file reference BR0084/PCT	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR00/02519	International filing date (day/month/year) 13 September 2000 (13.09.00)	Priority date (day/month/year) 16 September 1999 (16.09.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F 2/10		
Applicant COATEX S.A.S.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 07 April 2001 (07.04.01)	Date of completion of this report 13 November 2001 (13.11.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR00/02519

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☒ the international application as originally filed.
- ☒ the description. pages 1-40, as originally filed,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the claims, Nos. 1-20, as originally filed,  
Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the drawings, sheets/fig 1/1, as originally filed,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International Application No.

PCT/FR 00/02519

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-20	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-20	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-20	YES
	Claims		NO

## 2. Citations and explanations

Reference is made to the following documents:

D1: EP-A-0792890 (claims; page 5, lines 12-18; page 6, lines 29-32; examples)

D2: EP-A-0405818 (claims; page 2, lines 41-48; page 6, lines 25-28; examples)

Documents D1 and D2 disclose a method for obtaining polymers in an aqueous solution, characterized by the use of phosphorous acid and by neutralization during the polymerization by continuously adding sodium hydroxide. The polymers obtained have the same uses as those described in the present application.

The methods of D1 and D2 differ from the method of the present application by the absence of alkaline-earth bases during the neutralization stage.

In the absence of any unexpected effect, the claimed method is considered to be a simple alternative to the methods of said prior art and it cannot therefore involve an inventive step according to PCT Article 33(3).

The subject matter of Claims 2 to 20 relates only to preferred embodiments of Claim 1 and does not therefore involve an inventive step (PCT Article 33(3)).

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

PCT

REC'D 15 NOV 2001

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)



Référence du dossier du déposant ou du mandataire BR0084/PCT	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR00/02519	Date du dépôt international (jour/mois/année) 13/09/2000	Date de priorité (jour/mois/année) 16/09/1999
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C08F2/10		
Déposant COATEX S.A.S.		

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
2. Ce RAPPORT comprend 4 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
  - ☐ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent feuilles.

3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- I ☒ Base du rapport
- II ☐ Priorité
- III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☐ Certains documents cités
- VII ☐ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☐ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 07/04/2001	Date d'achèvement du présent rapport 13.11.2001
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé  Boletti, C  N° de téléphone +49 89 2399 8527 

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/FR00/02519

## I. Base du rapport

1. En ce qui concerne les **éléments** de la demande internationale (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17)*):

### Description, pages:

1-40                      version initiale

### Revendications, N°:

1-20                      version initiale

### Dessins, feuilles:

1/1                      version initiale

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- ☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- ☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
- ☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**RAPPORT D'EXAMEN  
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/02519

- ☐ de la description, pages :
- ☐ des revendications, n°s :
- ☐ des dessins, feuilles :

5. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

*(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)*

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

**V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications 1-20
	Non : Revendications
Activité inventive	Oui : Revendications
	Non : Revendications 1-20
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-20
	Non : Revendications

2. Citations et explications  
**voir feuille séparée**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**POINT V**

Il est fait référence aux documents suivants:

D1: EP-A-0792890 (revendications; p. 5, l. 12-18; p. 6, l. 29-32; exemples)

D2: EP-A-0405818 (revendications; p. 2, l. 41-48; p. 6, l. 25-28; exemples)

Les documents D1 et D2 divulguent un procédé d'obtention de polymères en solution aqueuse caractérisé par la mise en oeuvre de l'acide phosphoreux et par la neutralisation au cours de la polymérisation par ajout en continu d'hydroxyde de sodium. Les polymères obtenus sont utilisés dans les mêmes applications que celles décrites dans la présente demande.

Les procédés de D1 et D2 se différencient du procédé de la présente demande par l'absence de bases des alcalino-terreux pendant le stade de neutralisation.

En absence de tout effet inattendu le procédé revendiqué est considéré comme une simple alternative des procédés de cet art antérieur et il ne saurait donc pas impliquer une quelconque activité inventive selon l'article 33(3) PCT.

L'objet des revendications 2 à 20 ne correspond qu'à des mises en oeuvre préférées de la revendication 1 et à ce titre n'implique pas d'activité inventive (Art. 33(3) PCT).

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

## NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Commissioner  
US Department of Commerce  
United States Patent and Trademark  
Office, PCT  
2011 South Clark Place Room  
CP2/5C24  
Arlington, VA 22202  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
en sa qualité d'office élu

<b>Date d'expédition</b> (jour/mois/année) 08 juin 2001 (08.06.01)	
<b>Demande internationale no</b> PCT/FR00/02519	<b>Référence du dossier du déposant ou du mandataire</b> BR0084/PCT
<b>Date du dépôt international</b> (jour/mois/année) 13 septembre 2000 (13.09.00)	<b>Date de priorité</b> (jour/mois/année) 16 septembre 1999 (16.09.99)
<b>Déposant</b> SUAU, Jean-Marc etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:



dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

07 avril 2001 (07.04.01)



dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection



a été faite



n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

<b>Bureau international de l'OMPI</b> 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse  no de télécopieur: (41-22) 740.14.35	<b>Fonctionnaire autorisé</b>  Tewfik Benyahia (Fax 338.87.40)  no de téléphone: (41-22) 338.83.38
---	--

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

Expéditeur : le BUREAU INTERNATIONAL

**NOTIFICATION RELATIVE  
A LA PRESENTATION OU A LA TRANSMISSION  
DU DOCUMENT DE PRIORITE**

(instruction administrative 411 du PCT)

Destinataire:

HESSANT, Eric  
COATEX S.A.  
35, rue Ampère  
Z.I. Lyon Nord  
F-69730 Genay  
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 30 octobre 2000 (30.10.00)	<b>NOTIFICATION IMPORTANTE</b>
Référence du dossier du déposant ou du mandataire BR0084/PCT	
Demande internationale no PCT/FR00/02519	Date du dépôt international (jour/mois/année) 13 septembre 2000 (13.09.00)
Date de publication internationale (jour/mois/année) Pas encore publiée	Date de priorité (jour/mois/année) 16 septembre 1999 (16.09.99)
Déposant COATEX S.A. etc	

1. La date de réception (sauf lorsque les lettres "NR" figurent dans la colonne de droite) par le Bureau international du ou des documents de priorité correspondant à la ou aux demandes énumérées ci-après est notifiée au déposant. Sauf indication contraire consistant en un astérisque figurant à côté d'une date de réception, ou les lettres "NR", dans la colonne de droite, le document de priorité en question a été présenté ou transmis au Bureau international d'une manière conforme à la règle 17.1.a) ou b).
2. Ce formulaire met à jour et remplace toute notification relative à la présentation ou à la transmission du document de priorité qui a été envoyée précédemment.
3. Un **astérisque(\*)** figurant à côté d'une date de réception dans la colonne de droite signale un document de priorité présenté ou transmis au Bureau international mais de manière non conforme à la règle 17.1.a) ou b). Dans ce cas, **l'attention du déposant est appelée** sur la règle 17.1.c) qui stipule qu'aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité avant d'avoir donné au déposant la possibilité de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.
4. Les **lettres "NR"** figurant dans la colonne de droite signalent un document de priorité que le Bureau international n'a pas reçu ou que le déposant n'a pas demandé à l'office récepteur de préparer et de transmettre au Bureau international, conformément à la règle 17.1.a) ou b), respectivement. Dans ce cas, **l'attention du déposant est appelée** sur la règle 17.1.c) qui stipule qu'aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité avant d'avoir donné au déposant la possibilité de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.

<u>Date de priorité</u>	<u>Demande de priorité n°</u>	<u>Pays, office régional ou office récepteur selon le PCT</u>	<u>Date de réception du document de priorité</u>
16 sept 1999 (16.09.99)	99/11798	FR	13 octo 2000 (13.10.00)

**Bureau international de l'OMPI**  
34, chemin des Colombettes  
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé:

Fiona DOHERTY

no de téléphone (41-22) 338.83.38

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

30 MARS 2001

## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

WO 01/19874  
PCT/FR00/02519

PCT

AVIS INFORMANT LE DEPOSANT DE LA  
COMMUNICATION DE LA DEMANDE  
INTERNATIONALE AUX OFFICES DESIGNES

(règle 47.1.c), première phrase, du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

HESSANT, Eric  
COATEX S.A.  
35, rue Ampère  
Z.I. Lyon Nord  
F-69730 Genay  
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 22 mars 2001 (22.03.01)		
Référence du dossier du déposant ou du mandataire BR0084/PCT		AVIS IMPORTANT
Demande internationale no PCT/FR00/02519	Date du dépôt international (jour/mois/année) 13 septembre 2000 (13.09.00)	Date de priorité (jour/mois/année) 16 septembre 1999 (16.09.99)
Déposant COATEX S.A. etc		

1. Il est notifié par la présente qu'à la date indiquée ci-dessus comme date d'expédition de cet avis, le Bureau international a communiqué, comme le prévoit l'article 20, la demande internationale aux offices désignés suivants:

AU,KR,US

Conformément à la règle 47.1.c), troisième phrase, ces offices acceptent le présent avis comme preuve déterminante du fait que la communication de la demande internationale a bien eu lieu à la date d'expédition indiquée plus haut, et le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale à l'office ou aux offices désignés.

2. Les offices désignés suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle cette communication doit être effectuée à cette date:

BA,BG,BR,CA,CN,CZ,EP,HR,HU,ID,IN,JP,MX,NO,NZ,PL,RO,RU,SI,SK,TR,YU,ZA

La communication sera effectuée seulement sur demande de ces offices. De plus, le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale aux offices en question (règle 49.1)a-bis)).

3. Le présent avis est accompagné d'une copie de la demande internationale publiée par le Bureau international le 22 mars 2001 (22.03.01) sous le numéro WO 01/19874

**RAPPEL CONCERNANT LE CHAPITRE II (article 31.2)a) et règle 54.2)**

Si le déposant souhaite reporter l'ouverture de la phase nationale jusqu'à 30 mois (ou plus pour ce qui concerne certains offices) à compter de la date de priorité, la demande d'examen préliminaire international doit être présentée à l'administration compétente chargée de l'examen préliminaire international avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité.

Il appartient exclusivement au déposant de veiller au respect du délai de 19 mois.

Il est à noter que seul un déposant qui est ressortissant d'un Etat contractant du PCT lié par le chapitre II ou qui y a son domicile peut présenter une demande d'examen préliminaire international.

**RAPPEL CONCERNANT L'OUVERTURE DE LA PHASE NATIONALE (article 22 ou 39.1))**

Si le déposant souhaite que la demande internationale procède en phase nationale, il doit, dans le délai de 20 mois ou de 30 mois, ou plus pour ce qui concerne certains offices, accomplir les actes mentionnés dans ces dispositions auprès de chaque office désigné ou élu.

Pour d'autres informations importantes concernant les délais et les actes à accomplir pour l'ouverture de la phase nationale, voir l'annexe du formulaire PCT/IB/301 (Notification de la réception de l'exemplaire original) et le volume II du Guide du déposant du PCT.

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé J. Zahra no de téléphone (41-22) 338.83.38
---	---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# PCT

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire <b>BR0084/PCT</b>	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après	
Demande internationale n° <b>PCT/FR 00/ 02519</b>	Date du dépôt international (jour/mois/année) <b>13/09/2000</b>	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) <b>16/09/1999</b>
Déposant  <b>COATEX S.A.</b>		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 2 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

### 1. Base du rapport

- a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.
- ☐ la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.
- b. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :
- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le **titre**,

- ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.
- ☐ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'**abrégi**,

- ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant
- ☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure **des dessins** à publier avec l'abrégi est la Figure n°

- ☐ suggérée par le déposant.
- ☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.
- ☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

**NONE** \_\_\_\_\_

☒ Aucune des figures n'est à publier.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/ISA/210 00/02519

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08F2/10

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 792 890 A (ROHM AND HAAS CO.) 3 septembre 1997 (1997-09-03) cité dans la demande ---	
A	EP 0 405 818 A (ROHM AND HAAS CO.) 2 janvier 1991 (1991-01-02) cité dans la demande ---	
A	WO 91 12278 A (CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN) 22 août 1991 (1991-08-22) cité dans la demande -----	

☐

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

5 décembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

13/12/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Cauwenberg, C

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/JP 00/02519

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 792890	A	03-09-1997	AT 188222 T	15-01-2000
			AU 1474897 A	04-09-1997
			BR 9701117 A	15-12-1998
			CA 2198835 A	01-09-1997
			CN 1160057 A	24-09-1997
			DE 69701008 D	03-02-2000
			DE 69701008 T	13-07-2000
			JP 10001512 A	06-01-1998
			PL 318720 A	15-09-1997
			TR 9700123 A	21-09-1997
EP 405818	A	02-01-1991	US 5077361 A	31-12-1991
			AT 136910 T	15-05-1996
			BR 9003066 A	27-08-1991
			CA 2018772 A	26-12-1990
			DE 69026539 D	23-05-1996
			DE 69026539 T	02-10-1996
			DK 405818 T	13-05-1996
			ES 2086372 T	01-07-1996
			JP 2723345 B	09-03-1998
			JP 3121101 A	23-05-1991
			MX 171617 B	09-11-1993
			PT 94477 A	08-02-1991
			US 5216099 A	01-06-1993
			ZA 9004777 A	27-03-1991
WO 9112278	A	22-08-1991	DE 4004953 A	22-08-1991
			AT 106907 T	15-06-1994
			AU 640747 B	02-09-1993
			AU 7236991 A	03-09-1991
			CA 2075925 A,C	20-08-1991
			DE 59101881 D	14-07-1994
			DK 516656 T	10-10-1994
			EP 0516656 A	09-12-1992
			ES 2052479 T	16-07-1994
			FI 923675 A,B,	17-08-1992
			GR 93300011 T	28-04-1993
			JP 3013263 B	28-02-2000
			JP 5504586 T	15-07-1993
			NO 179454 B	01-07-1996
			US 5297740 A	29-03-1994
			US 5241011 A	31-08-1993

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
22 mars 2001 (22.03.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 01/19874 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: C08F 2/10

F-69005 Lyon (FR). EGRAZ, Jean-Bernard [FR/FR];  
Impasse du Moulin Carron, F-69130 Ecully (FR). MON-  
GOIN, Jacques [FR/FR]; Enchuel, F-69550 Quincieux  
(FR).

(21) Numéro de la demande internationale:  
PCT/FR00/02519

(22) Date de dépôt international:  
13 septembre 2000 (13.09.2000)

(74) Mandataire: HESSANT, Eric; COATEX S.A., 35, rue  
Ampère, Z.I. Lyon Nord, F-69730 Genay (FR).

(25) Langue de dépôt: français

(81) États désignés (*national*): AU, BA, BG, BR, CA, CN, CZ,  
HR, HU, ID, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SI,  
SK, TR, US, YU, ZA.

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:  
99/11798 16 septembre 1999 (16.09.1999) FR

(84) États désignés (*régional*): brevet européen (AT, BE, CH,  
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,  
SE).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*): COA-  
TEX S.A. [FR/FR]; 35, rue Ampère, Z.I. Lyon Nord,  
F-69730 Genay (FR).

Publiée:  
— Avec rapport de recherche internationale.

(72) Inventeurs; et  
(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*): SUAU,  
Jean-Marc [FR/FR]; Le Perrault, F-69480 Lucenay (FR).  
JACQUEMET, Christian [FR/FR]; 24, allée Henriette,

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR OBTAINING WATER SOLUBLE POLYMERS, RESULTING POLYMERS AND USES THEREOF

(54) Titre: PROCEDE D'OBTENTION DE POLYMERES HYDROSOLUBLES POLYMERES OBTENUS ET LEURS UTILI-  
SATIONS

(57) Abstract: The invention concerns a method for obtaining homopolymers and/or copolymers in aqueous solution using phos-  
phorous acid and/or its salts or sodium hypophosphite and by neutralising during polymerisation ethylenically unsaturated monomers  
by continuously adding firstly bases such as sodium hydroxide, potassium hydroxide or lithium hydroxide, then alkaline-earth bases  
such as calcium hydroxide, magnesium hydroxide, calcium oxide or magnesium oxide. The invention also concerns the polymers  
obtained by said method and their uses.

(57) Abrégé: Procédé d'obtention d'homopolymères et/ou copolymères en solution aqueuse par la mise en oeuvre de l'acide phos-  
phoreux et/ou de ses sels ou encore de l'hypophosphite de sodium et par la neutralisation au cours de la polymérisation des monomères  
éthyléniquement insaturés par ajout en continu tout d'abord de bases telles que l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium  
ou l'hydroxyde de lithium puis de bases des alcalino-terreux tels que l'hydroxyde de calcium, l'hydroxyde de magnésium, l'oxyde  
de calcium ou l'oxyde de magnésium. Polymères obtenus par ledit procédé ainsi que leurs utilisations.

WO 01/19874 A1

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**PROCÉDÉ D'OBTENTION DE POLYMÈRES HYDROSOLUBLES  
POLYMÈRES OBTENUS ET LEURS UTILISATIONS**

5 L'invention concerne un nouveau procédé d'obtention d'homopolymères et/ou de copolymères, en solution aqueuse de monomères monoéthyléniquement insaturés tels que les monomères acryliques et/ou vinyliques permettant d'obtenir des polymères utilisables directement.

10 L'invention concerne également les homopolymères et/ou copolymères obtenus par le dit procédé ainsi que leur utilisation comme agent d'aide au broyage et/ou de dispersion en suspension aqueuse de matériaux minéraux, ou bien encore comme séquestrant ou inhibiteur de précipitation et/ou d'incrustations minérales notamment sur les surfaces de transferts thermiques des installations industrielles ou domestiques ou encore comme agent fluidifiant de suspensions aqueuses à base d'eau douce ou saline utilisées couramment comme fluides de forage dans les  
15 domaines du génie civil, du bâtiment, des travaux publics, de la prospection et de l'extraction pétrolière ou bien encore comme stabilisant de suspensions de zéolithe ainsi que comme agent anti-tartre ou encore comme agent de rétention d'eau dans l'industrie papetière ou encore comme builder ou co-builder des compositions détergentes ou enfin comme dispersant ne déstabilisant pas le degré chlorométrique des composés hypochlorites présents dans les  
20 formulations détergentes le contenant.

L'invention concerne enfin les dites suspensions aqueuses de matériaux minéraux stables dans le temps et fortement concentrées en matières minérales ainsi que leur utilisation dans le domaine du papier, de la peinture, des formulations détergentes et nettoyantes, et tout autre  
25 domaine mettant en oeuvre les dites suspensions telles que notamment la céramique ou les fluides de forage.

Depuis longtemps déjà l'homme de l'art connaît divers procédés pour homopolymériser en solution les monomères acryliques et/ou vinyliques tels que notamment l'acide acrylique, l'acide  
30 méthacrylique, l'anhydride maléique ou bien encore l'acrylamide ainsi que pour copolymériser en solution dans l'eau, l'acide acrylique avec d'autres monomères monoéthyléniquement insaturés tels que par exemple l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acrylamide, l'acide acrylamido méthyl propane sulfonique.

Ainsi les brevets FR 2 751 335, EP 0 405 818, EP 0 618 240, US 4,621,127 et EP 0 792 890 décrivent des procédés de polymérisation de l'acide acrylique.

De même l'homme de l'art dispose du brevet US 4 301 266 qui décrit un procédé de fabrication de polymères d'acide acrylique ayant l'inconvénient de nécessiter la mise en oeuvre de solvant du type isopropanol ainsi que de nécessiter un travail sous pression, et une distillation afin d'éliminer le solvant.

Enfin l'homme du métier connaît encore les brevets FR 2 539 137, EP 0 542 644 ou encore EP 0 516 656 enseignant que la neutralisation avec des alcalino-terreux de polymères acryliques permet d'obtenir des agents de broyage du carbonate de calcium en voie humide, ces suspensions étant particulièrement stables dans le temps.

Mais toutes ces techniques de polymérisation bien connues de l'homme du métier nécessitent une étape de neutralisation de la solution polymère obtenue sous forme acide ou partiellement neutralisée ultérieurement à la réaction de polymérisation obligeant alors le producteur de ces polymères soit à s'équiper d'un matériel spécifique à la polymérisation et d'un autre type de matériel propre aux réactions de neutralisation soit à occuper pendant plus longtemps les réacteurs de polymérisation, ce qui a pour conséquence de diminuer la productivité de l'installation et donc d'augmenter le coût des produits.

Confrontée à ces divers inconvénients qui ne peuvent satisfaire pleinement l'homme de l'art, la Demanderesse a trouvé, d'une manière surprenante, que des agents dispersants et/ou d'aide au broyage de matières minérales, à grande efficacité peuvent être obtenus par la polymérisation de l'acide acrylique et de monomères éthyléniquement insaturés en utilisant l'acide phosphoreux et/ou ses sels ou encore l'hypophosphite de sodium à condition qu'au cours du procédé de polymérisation, des agents de neutralisation constitués d'alcalino-terreux soient introduits dans le milieu réactionnel après la neutralisation partielle du ou des monomères par un ion alcalin tel que notamment le sodium, le potassium ou encore le lithium ou analogue.

Cette réaction particulière permet alors d'obtenir en une seule étape (la polymérisation et la neutralisation étant simultanées) un agent d'aide au broyage et/ou de dispersion en suspension aqueuse de matériaux minéraux.

Ces suspensions aqueuses de particules minérales sont fortement concentrées en matières minérales et ont une viscosité Brookfield faible et stable dans le temps, même sans agitation.

Ce but est atteint grâce au procédé selon l'invention, c'est-à-dire par la mise en œuvre de l'acide phosphoreux et/ou de ses sels ou encore de l'hypophosphite de sodium et par la neutralisation au cours de la polymérisation des monomères éthyléniquement insaturés par ajout en continu tout d'abord de bases telles que l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium ou l'hydroxyde de lithium puis de bases des alcalino-terreux tels que l'hydroxyde de calcium, l'hydroxyde de magnésium, l'oxyde de calcium ou l'oxyde de magnésium.

Ainsi, un des buts de l'invention est la mise au point du dit procédé permettant d'obtenir des polymères en solution en une seule étape.

Un autre but de l'invention est de fournir un agent d'aide au broyage et/ou de dispersion en suspension aqueuse de matériaux minéraux permettant d'aboutir à des dispersions aqueuses de particules minérales qui sont fortement concentrées en matière minérale et ont une viscosité Brookfield faible et stable dans le temps, même sans agitation.

En outre un autre but de l'invention est de fournir un agent séquestrant ou anti-tartre ou inhibiteur de précipitation et/ou d'incrustations minérales lorsque le poids moléculaire des dits homopolymères et/ou copolymères est suffisamment faible pour être adapté à la dite application.

Outre ces buts, un objet supplémentaire de l'invention est d'obtenir un agent fluidifiant de suspensions aqueuses utilisées comme fluides de forage ou encore de mettre au point un stabilisant de suspensions aqueuses de zéolithes ainsi que d'obtenir un agent anti-tartre.

De plus, un autre but de l'invention concerne les suspensions aqueuses minérales obtenues par la mise en œuvre des dits agents.

Enfin, un autre but de l'invention concerne l'utilisation de ces suspensions aqueuses minérales dans les domaines de la charge de masse et du couchage du papier ainsi que de la peinture, de la céramique, de la détergence et des boues de forage.

Ainsi le procédé, selon l'invention, d'obtention d'homopolymères et/ou copolymères, en solution aqueuse, de monomères éthyléniquement insaturés se caractérise par la mise en œuvre de l'acide phosphoreux et/ou de ses sels ou encore de l'hypophosphite de sodium et par la neutralisation au cours de la polymérisation des monomères éthyléniquement insaturés par ajout  
5 en continu tout d'abord de bases telles que l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium ou l'hydroxyde de lithium puis de bases des alcalino-terreux tels que l'hydroxyde de calcium, l'oxyde de calcium, l'hydroxyde de magnésium ou l'oxyde de magnésium.

Le ou les monomères éthyléniquement insaturés sont choisis parmi l'un au moins des  
10 monomères ou comonomères anioniques éthyléniquement insaturés tels que l'acide acrylique et/ou méthacrylique, itaconique, crotonique, fumarique, anhydride maléique ou encore, isocrotonique, aconitique, mésaconique, sinapique, undécylénique, angélique, l'acide acrylamido méthyl propane sulfonique (désigné dans la suite de la description par AMPS), le méthallylsulfonate de sodium ou sont éventuellement choisis parmi les comonomères non  
15 ioniques éthyléniquement insaturés tels que l'acrylamide et/ou le méthacrylamide.

Le ou les monomères éthyléniquement insaturés sont préférentiellement choisis parmi l'acide acrylique ou méthacrylique et de manière très préférentielle, l'invention met en œuvre l'acide acrylique uniquement.

Dans le procédé selon l'invention, la réaction d'homopolymérisation ou de copolymérisation et quel que soit le rapport pondéral des monomères, se réalise, par la mise en oeuvre de l'acide phosphoreux et/ou de ses sels ou encore de l'hypophosphite de sodium en quantité déterminée en fonction du poids moléculaire souhaité pour le polymère, en présence éventuellement de tout  
20 ou partie de l'eau nécessaire pour obtenir une solution homogène.

Tout ou partie de la quantité dudit acide phosphoreux et/ou de ses sels ou encore dudit hypophosphite de sodium, peut être introduite totalement en pied de cuve de polymérisation ou bien ajoutée tout au long de la polymérisation parallèlement aux autres charges.

Ces autres charges qui peuvent être choisies parmi les initiateurs de polymérisation bien connus de l'homme du métier tels que notamment l'eau oxygénée seule ou en mélange avec des sels métalliques par exemple de fer ou de cuivre, l'hydroperoxyde de tertio-butyle, ou encore les persulfates de sodium ou de potassium, et analogues.



La quantité totale d'acide phosphoreux et/ou de ses sels ou encore d'hypophosphite de sodium mise en œuvre dans le procédé selon l'invention est supérieure ou égale à 0,5 % en poids par rapport à la masse totale du ou des monomères constitutifs du polymère selon l'invention.

- 5 Dans le procédé selon l'invention, les bases utilisées sont choisies parmi l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, ou l'hydroxyde de lithium.

Elles peuvent être ajoutées sous forme de solution mais aussi sous forme de pastilles ou sous forme de poudre.

10

Les bases des alcalino-terreux utilisées sont choisies parmi l'hydroxyde de calcium, l'oxyde de calcium, l'hydroxyde de magnésium ou l'oxyde de magnésium.

15

Ces dernières peuvent être ajoutées sous forme de suspension ou sous forme de poudre mais aussi sous forme de sels des monomères anioniques correspondants tels que notamment sous forme d'acrylate ou méthacrylate de calcium et/ou de magnésium.

20

Il est à noter également que dans le procédé selon l'invention, le poids moléculaire du copolymère souhaité n'est pas seulement fonction de la quantité d'initiateurs utilisée mais aussi du taux de phosphore mis en jeu ainsi que de la concentration du milieu.

Le polymérisat obtenu peut aussi être traité par tout moyen connu pour en éliminer l'eau et l'isoler sous la forme d'une fine poudre et l'utiliser sous cette forme.

25

Selon une variante de l'invention, les polymères en solution selon l'invention obtenus par le procédé selon l'invention et destinés à être utilisés comme agent d'aide au broyage et/ou de dispersion, comme agent séquestrant ou inhibiteur de précipitation et/ou d'incrustation ou encore comme agent fluidifiant de suspensions aqueuses telles que des fluides de forage ou enfin comme agent stabilisant de zéolithe peuvent être ultérieurement fractionnés, par les

30

Les polymères selon l'invention se caractérisent en ce qu'ils sont obtenus par le procédé selon l'invention.

De plus ils se caractérisent en ce que le taux de neutralisation des sites acides actifs sont compris entre 40 % et 90 % bornes incluses pour les ions alcalins tels que le sodium, le potassium ou le lithium et entre 10 % et 60 % bornes incluses pour les ions alcalino-terreux tels que le calcium et le magnésium.

5

Les homopolymères et/ou copolymères destinés à être utilisés selon l'invention comme agent de dispersion et/ou d'aide au broyage ou bien encore comme fluidifiant pour boues de forage ou comme stabilisant de suspensions de zéolithe dans les compositions détergentes ont généralement un poids moléculaire en poids  $M_w$  compris entre 2 000 et 16 000, 10 préférentiellement entre 3 500 et 6 500, déterminé par GPC (chromatographie perméation de gel) aqueuse dont les standards, utilisés comme étalons, appartiennent à une série de polyacrylates de sodium commercialisée par la société Polymer Standards Service sous les noms de PSS-PAA variant de 18K à 2K.

15 De même lorsque le polymère et/ou copolymère selon l'invention, obtenu par le procédé de l'invention est mis en oeuvre dans le traitement des eaux industrielles et/ou domestiques dans le but de conférer à ces milieux des effets anti-tartre et anti-corrosion par exemple ou bien alors est mis en oeuvre dans le domaine de l'osmose inverse et de l'ultrafiltration dans le but de complexer les cations présents, son poids moléculaire en poids  $M_w$  est compris entre 2 000 et 20 10 000, déterminé selon la même méthode de mesure GPC que celle décrite ci-dessus.

En pratique l'opération de délitage de la substance minérale à disperser consiste à préparer sous agitation une solution aqueuse de l'agent de dispersion selon l'invention dans laquelle est introduite la substance minérale à disperser qui peut être d'origines très diverses telles que le 25 carbonate de calcium naturel ou synthétique, les dolomies, le sulfate de calcium, le dioxyde de titane, les pigments lamellaires tels que par exemple le mica, le kaolin c'est-à-dire toutes les substances minérales qui doivent être mises en suspension et dispersées pour être utilisables dans des applications aussi diversifiées que l'enduction des papiers, la pigmentation des peintures, la céramique, les fluides de forage ou encore la détergence.

30

De même, en pratique, l'opération de broyage de la substance minérale à affiner consiste à broyer la substance minérale avec un corps broyant en particules très fines dans un milieu aqueux contenant l'agent de broyage. On forme tout d'abord une suspension aqueuse de la

substance minérale à broyer, dont les grains ont une dimension initiale au plus égale à 50 microns, à la concentration souhaitée.

5 A la suspension de la substance minérale à broyer, on ajoute le corps broyant de granulométrie avantageusement comprise entre 0,20 et 4 millimètres. Le corps broyant se présente en général sous la forme de particules de matériaux aussi divers que l'oxyde de silicium, l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de zirconium ou de leurs mélanges, ainsi que les résines synthétiques de haute dureté, les aciers, ou autres. Un exemple de composition de tels corps broyants est donné  
10 d'oxyde de zirconium, 0,1 à 5 % d'oxyde d'aluminium et de 5 à 20 % d'oxyde de silicium. Le corps broyant est de préférence ajouté à la suspension en une quantité telle que le rapport en poids entre ce matériau de broyage et la substance minérale à broyer soit d'au moins 2/1, ce rapport étant de préférence compris entre les limites 3/1 et 5/1.

15 Le mélange de la suspension et du corps broyant est alors soumis à l'action mécanique de brassage, telle que celle qui se produit dans un broyeur classique à micro-éléments.

L'agent d'aide au broyage et/ou de dispersion selon l'invention est également introduit au sein du mélange formé par la suspension aqueuse de substances minérales et par le corps broyant à  
20 raison de 0,2 à 2 % en poids de la fraction séchée desdits polymères par rapport à la masse sèche de la substance minérale à affiner.

Le temps nécessaire pour aboutir à une excellente finesse de la substance minérale après broyage varie selon la nature et la quantité des substances minérales à broyer, et selon le mode  
25 d'agitation utilisé et la température du milieu pendant l'opération de broyage.

La portée et l'intérêt de l'invention seront mieux perçus grâce aux exemples suivants qui ne sauraient être limitatifs :

30 Exemple 1 :

Cet exemple a pour but d'illustrer le procédé, selon l'invention, d'obtention d'homopolymères ou copolymères de l'acide acrylique par l'ajout, tout au long de la réaction de polymérisation, des agents de neutralisation en commençant par la base correspondante à l'ion alcalin.

Pour ce faire, dans un réacteur de polymérisation préalablement chauffé et rempli d'une charge composée d'eau, d'acide phosphoreux et de la quantité de soude nécessaire à neutraliser ce dit acide, ou bien d'hypophosphite de sodium, on réalise les divers essais qui suivent.

5     Essai n° 1 :

Dans un réacteur en verre de 2 litres équipé d'une agitation, d'un thermomètre et d'un système de refroidissement, on prépare à température ambiante une charge appelée pied de cuve composée de 104 grammes d'eau, 43,9 grammes de soude à 50 % et 45 grammes d'acide phosphoreux à 97 %.

10

Pendant la montée en température du pied de cuve, on prépare quatre charges à introduire pendant la durée de polymérisation.

15

Dans ce but on introduit dans un premier bécher 450 grammes d'acide acrylique à 100 %, dans un deuxième bécher 25 grammes d'eau oxygénée à 130 volumes et 80 grammes d'eau, dans un troisième bécher 350 grammes de soude à 50 % et enfin dans un quatrième bécher 70 grammes d'hydroxyde de calcium et 180 grammes d'eau.

Le peroxyde d'hydrogène ainsi que l'acide acrylique sont ajoutés séparément et en continu durant les deux heures de la polymérisation.

20

La soude contenue dans le troisième bécher est ajoutée proportionnellement à l'acide acrylique et en continu. Lorsque toute la soude est injectée, la chaux contenue dans le quatrième bécher est à son tour ajoutée jusqu'à la fin de l'injection de l'acide acrylique.

25

Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un polyacrylate de sodium et de calcium totalement neutralisé dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites acides actifs égale à 70 % par le sodium et 30 % par le calcium. Le poids moléculaire  $M_w$  du polyacrylate ainsi obtenu selon l'invention est égal à 4 400 déterminé selon la méthode GPC citée plus haut.

30

Essai n° 2 :

Cet essai est effectué avec le même matériel, le même mode opératoire et les mêmes quantités de réactif que l'essai n° 1 à l'exception de la quantité d'eau oxygénée qui est multipliée par 0,68.

Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un polyacrylate de sodium et de calcium totalement neutralisé dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites acides actifs égale à 70 % par le sodium et 30 % par le calcium. Le poids moléculaire  $M_w$  du polyacrylate ainsi obtenu selon l'invention est égal à 5 000 déterminé selon la méthode GPC citée plus haut.

Essai n° 3 :

Cet essai est effectué avec le même matériel, le même mode opératoire et les mêmes quantités de réactif que l'essai n° 1 à l'exception de la quantité d'eau oxygénée qui est multipliée par 0,60.

Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un polyacrylate de sodium et de calcium totalement neutralisé dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites acides actifs égale à 70 % par le sodium et 30 % par le calcium. Le poids moléculaire  $M_w$  du polyacrylate ainsi obtenu selon l'invention est égal à 6 200 déterminé selon la méthode GPC citée plus haut.

Essai n° 4 :

Cet essai est effectué avec le même matériel, le même mode opératoire et les mêmes quantités de réactif que l'essai n° 1 à l'exception de la quantité d'eau oxygénée qui est multipliée par 0,15.

Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un polyacrylate de sodium et de calcium totalement neutralisé dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites acides actifs égale à 70 % par le sodium et 30 % par le calcium. Le poids moléculaire  $M_w$  du polyacrylate ainsi obtenu selon l'invention est égal à 7 200 déterminé selon la méthode GPC citée plus haut.

Essai n° 5 :

Cet essai est effectué avec le même matériel, le même mode opératoire et les mêmes quantités de réactif que l'essai n° 1 à l'exception de la quantité d'acide phosphoreux et de la quantité de soude présente dans le pied de cuve qui sont multipliées par 0,84.

Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un polyacrylate de sodium et de calcium totalement neutralisé dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites acides actifs égale à 70 % par le sodium et 30 % par le calcium. Le

poids moléculaire  $M_w$  du polyacrylate ainsi obtenu selon l'invention est égal à 5 500 déterminé selon la méthode GPC citée plus haut.

Essai n° 6 :

- 5 Cet essai est effectué avec le même matériel, le même mode opératoire et les mêmes quantités de réactif que l'essai n° 1 à l'exception de la quantité d'acide phosphoreux qui est multipliée par 1,10 et de la quantité de soude présente dans le pied de cuve qui est multipliée par 1,10.

- 10 Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un polyacrylate de sodium et de calcium totalement neutralisé dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites acides actifs égale à 70 % par le sodium et 30 % par le calcium. Le poids moléculaire  $M_w$  du polyacrylate ainsi obtenu selon l'invention est égal à 3 800 déterminé selon la méthode GPC citée plus haut.

15 Essai n° 7 :

Dans un réacteur en verre de 2 litres équipé d'une agitation, d'un thermomètre et d'un système de refroidissement, on prépare à température ambiante une charge appelée pied de cuve composée de 104 grammes d'eau, 43,9 grammes de soude à 50 % et 45 grammes d'acide phosphoreux à 97 %.

- 20 Pendant la montée en température du pied de cuve, on prépare cinq charges à introduire pendant la durée de polymérisation.

- 25 Dans ce but on introduit dans un premier bécher 450 grammes d'acide acrylique à 100 %, dans un deuxième bécher 15 grammes d'eau oxygénée à 130 volumes et 65 grammes d'eau, dans un troisième bécher 20 grammes de persulfate de sodium et 60 grammes d'eau, dans un quatrième bécher 237 grammes de soude à 50 % et enfin dans un cinquième bécher 226 grammes d'hydroxyde de magnésium à 40 % dans l'eau.

- 30 La soude contenue dans le quatrième bécher est ajoutée en continu durant la première heure de polymérisation en même temps que l'eau oxygénée alors que l'hydroxyde de magnésium contenu dans le cinquième est ajouté en continu durant la deuxième heure de polymérisation en même temps que la solution de persulfate. L'acide acrylique est ajouté en continu durant les deux heures.

Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un polyacrylate de sodium et de magnésium totalement neutralisé dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites acides actifs égale à 50 % par le sodium et 50 % par le magnésium. Le poids moléculaire  $M_w$  du polyacrylate ainsi obtenu selon l'invention est égal à 3 800 déterminé selon la méthode GPC citée plus haut.

Essai n° 8 :

Cet essai est effectué avec le même matériel, le même mode opératoire et les mêmes quantités de réactif que l'essai n° 7 à l'exception de la mise en œuvre d'un seul catalyseur à savoir 20 grammes de persulfate de sodium dans 120 grammes d'eau.

Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un polyacrylate de sodium et de magnésium totalement neutralisé dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites acides actifs égale à 50 % par le sodium et 50 % par le magnésium. Le poids moléculaire  $M_w$  du polyacrylate ainsi obtenu selon l'invention est égal à 8 600 déterminé selon la méthode GPC citée plus haut.

Essai n° 9 :

Cet essai est effectué avec le même matériel, le même mode opératoire et les mêmes quantités de réactif que l'essai n° 7 à l'exception de la quantité de persulfate de sodium, dilué à 7 % dans l'eau, qui est multipliée par 0,30 et à l'exception de la quantité d'eau oxygénée, dilué à 12 % dans l'eau, qui est multipliée par 0,66.

Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un polyacrylate de sodium et de magnésium totalement neutralisé dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites acides actifs égale à 50 % par le sodium et 50 % par le magnésium. Le poids moléculaire  $M_w$  du polyacrylate ainsi obtenu selon l'invention est égal à 10 000 déterminé selon la méthode GPC citée plus haut.

Essai n° 10 :

Cet essai est effectué avec le même matériel, le même mode opératoire et les mêmes quantités de réactif que l'essai n° 9 à l'exception de la quantité d'eau oxygénée, dilué à 12,5 % dans l'eau, qui est multipliée par 0,30.

Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un polyacrylate de sodium et de magnésium totalement neutralisé dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites acides actifs égale à 50 % par le sodium et 50 % par le magnésium. Le poids moléculaire  $M_w$  du polyacrylate ainsi obtenu selon l'invention est égal à 12 600 déterminé selon la méthode GPC citée plus haut.

Essai n° 11 :

Dans un réacteur en verre de 2 litres équipé d'une agitation, d'un thermomètre et d'un système de refroidissement, on prépare à température ambiante une charge appelée pied de cuve composée de 104 grammes d'eau et 11,3 grammes d'hypophosphite de sodium cristallisé avec une molécule d'eau.

Pendant la montée en température du pied de cuve, on prépare six charges à introduire pendant la durée de polymérisation.

Dans ce but on introduit dans un premier bécher 450 grammes d'acide acrylique à 100 %, dans un deuxième bécher 15 grammes d'eau oxygénée à 130 volumes et 65 grammes d'eau, dans un troisième bécher 10 grammes de persulfate de sodium et 70 grammes d'eau, dans un quatrième bécher 237 grammes de soude à 50 %, dans un cinquième bécher 226 grammes d'hydroxyde de magnésium à 40 % dans l'eau et dans un sixième bécher 33 grammes d'hypophosphite de sodium cristallisé avec une molécule d'eau dilué dans 40 grammes d'eau.

La soude contenue dans le quatrième bécher est ajoutée durant la première heure de polymérisation en même temps que l'eau oxygénée alors que l'hydroxyde de magnésium contenu dans le cinquième est ajouté durant la deuxième heure de polymérisation en même temps que le persulfate de sodium.

L'acide acrylique et l'hypophosphite de sodium sont ajoutés en continu et séparément pendant toute la durée de la polymérisation.

Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un polyacrylate de sodium et de magnésium totalement neutralisé dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites acides actifs égale à 50 % par le sodium et 50 % par le magnésium. Le poids moléculaire  $M_w$  du polyacrylate ainsi obtenu selon l'invention est égal à 2 400 déterminé selon la méthode GPC citée plus haut.



**Essai n° 12 :**

Cet essai est effectué avec le même matériel, le même mode opératoire et les mêmes quantités de réactif que l'essai n° 11 à l'exception de la quantité d'hypophosphite de sodium en pied de cuve qui est multipliée par 0,59 et de celle ajoutée en continu qui est multipliée par 0,62. Enfin l'initiateur est uniquement constitué de 20 grammes de peroxyde d'hydrogène à 130 volumes dilués dans 140 grammes d'eau. Cette solution est injectée en continu durant les deux heures de polymérisation.

Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un polyacrylate de sodium et de magnésium totalement neutralisé dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites acides actifs égale à 50 % par le sodium et 50 % par le magnésium. Le poids moléculaire  $M_w$  du polyacrylate ainsi obtenu selon l'invention est égal à 5 500 déterminé selon la méthode GPC citée plus haut.

**Essai n° 13 :**

Cet essai est effectué avec le même matériel, le même mode opératoire et les mêmes quantités de réactif que l'essai n° 11 à l'exception de la quantité d'hypophosphite de sodium en pied de cuve qui est multipliée par 0,59 et de celle contenue dans le sixième bécher qui est multipliée par 0,62.

Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un polyacrylate de sodium et de magnésium totalement neutralisé dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites acides actifs égale à 50 % par le sodium et 50 % par le magnésium. Le poids moléculaire  $M_w$  du polyacrylate ainsi obtenu selon l'invention est égal à 6 000 déterminé selon la méthode GPC citée plus haut.

**Essai n° 14 :**

Cet essai est effectué avec le même matériel, le même mode opératoire et les mêmes quantités de réactif que l'essai n° 11 à l'exception de la quantité d'hypophosphite de sodium en pied de cuve qui est multipliée par 0,40 et de celle contenue dans le sixième bécher qui est multipliée par 0,42.

Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un polyacrylate de sodium et de magnésium totalement neutralisé dans un rapport

correspondant à une neutralisation des sites acides actifs égale à 50 % par le sodium et 50 % par le magnésium. Le poids moléculaire  $M_w$  du polyacrylate ainsi obtenu selon l'invention est égal à 8 350 déterminé selon la méthode GPC citée plus haut.

5 Essai n° 15 :

Cet essai est effectué avec le même matériel, le même mode opératoire et les mêmes quantités de réactif que l'essai n° 11 à l'exception de la quantité d'hypophosphite de sodium en pied de cuve qui est multipliée par 3,98, de celle contenue dans le sixième bécher qui est nulle, et enfin à l'exception de la quantité d'eau oxygénée contenue dans le second bécher qui est multipliée  
10 par 0,66 et de la quantité de persulfate de sodium contenue dans le troisième bécher qui est multipliée par 0,60.

Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un polyacrylate de sodium et de magnésium totalement neutralisé dans un rapport  
15 correspondant à une neutralisation des sites acides actifs égale à 50 % par le sodium et 50 % par le magnésium. Le poids moléculaire  $M_w$  du polyacrylate ainsi obtenu selon l'invention est égal à 9 700 déterminé selon la méthode GPC citée plus haut.

Essai n° 16 :

20 Cet essai est effectué avec le même matériel, le même mode opératoire et les mêmes quantités de réactif que l'essai n° 12 à l'exception de la quantité de soude mise en œuvre qui correspond à une neutralisation de 40 % des sites acides actifs et de celle d'hydroxyde de magnésium qui correspond à une neutralisation de 60 % des sites acides actifs.

25 Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un polyacrylate de sodium et de magnésium totalement neutralisé dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites acides actifs égale à 40 % par le sodium et 60 % par le magnésium. Le poids moléculaire  $M_w$  du polyacrylate ainsi obtenu selon l'invention est égal à 4 300 déterminé selon la méthode GPC citée plus haut.

30

Essai n° 17 :

Cet essai est effectué avec le même matériel, le même mode opératoire et les mêmes quantités de réactif que l'essai n° 16 à l'exception de la quantité d'hydroxyde de magnésium qui est multipliée par 0,416.

Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un polyacrylate de sodium et de magnésium partiellement neutralisé dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites acides actifs égale à 50 % par le sodium et 25 % par le magnésium. Le poids moléculaire  $M_w$  du polyacrylate ainsi obtenu selon l'invention est égal à 5 000 déterminé selon la méthode GPC citée plus haut.

Il est à noter dans cet essai que, pour la mesure du poids moléculaire par GPC, le polymère a été neutralisé totalement 50 % par le sodium et 50 % par le magnésium.

10 Essai n° 18 :

Cet essai est effectué avec le même matériel, le même mode opératoire et les mêmes quantités de réactif que l'essai n° 4 à l'exception de la quantité d'eau oxygénée qui est multipliée par 4,08 ainsi qu'à l'exception de la quantité de soude mise en œuvre qui correspond à une neutralisation de 80 % des sites acides actifs et de celle d'hydroxyde de calcium qui correspond à une neutralisation de 20 % des sites acides actifs.

Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un polyacrylate de sodium et de calcium totalement neutralisé dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites acides actifs égale à 80 % par le sodium et 20 % par le calcium. Le poids moléculaire  $M_w$  du polyacrylate ainsi obtenu selon l'invention est égal à 6 000 déterminé selon la méthode GPC citée plus haut.

Essai n° 19 :

Cet essai est effectué avec le même matériel, le même mode opératoire et les mêmes quantités de réactif que l'essai n° 12 à l'exception de la quantité d'hydroxyde de calcium mise en œuvre qui correspond à une neutralisation de 25 % des sites acides actifs et de celle d'hydroxyde de magnésium qui correspond à une neutralisation de 25 % des sites acides actifs, ces deux hydroxydes alcalino-terreux étant ajoutés pendant la deuxième heure de polymérisation.

Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un polyacrylate de sodium, de magnésium et de calcium totalement neutralisé dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites acides actifs égale à 50 % par le sodium, 25 % par le magnésium et 25 % par le calcium. Le poids moléculaire  $M_w$  du polyacrylate ainsi obtenu selon l'invention est égal à 5 730 déterminé selon la méthode GPC citée plus haut.

Essai n° 20 :

Dans un réacteur en verre de 2 litres équipé d'une agitation, d'un thermomètre et d'un système de refroidissement, on prépare à température ambiante une charge appelée pied de cuve composée de 104 grammes d'eau, 43,9 grammes de soude à 50 % et 45 grammes d'acide phosphoreux à 97 %.

Pendant la montée en température du pied de cuve, on prépare cinq charges à introduire pendant la durée de polymérisation.

Dans ce but on introduit dans un premier bécher 225 grammes d'acide acrylique à 100 %, dans un deuxième bécher 15 grammes d'eau oxygénée à 130 volumes et 65 grammes d'eau, dans un troisième bécher 10 grammes de persulfate de sodium et 70 grammes d'eau, dans un quatrième bécher 237 grammes de soude à 50 % et enfin dans un cinquième bécher 233 grammes d'eau et 225 grammes d'acide acrylique à 100 % ayant préalablement réagi avec 226 grammes d'hydroxyde de magnésium à 40 % dans l'eau.

La soude contenue dans le quatrième bécher est ajoutée en continu durant la première heure de polymérisation en même temps que l'eau oxygénée alors que l'acrylate de magnésium contenu dans le cinquième est ajouté en continu durant la deuxième heure de polymérisation en même temps que le persulfate.

Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un polyacrylate de sodium et de magnésium totalement neutralisé dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites acides actifs égale à 50 % par le sodium et 50 % par le magnésium. Le poids moléculaire  $M_w$  du polyacrylate ainsi obtenu selon l'invention est égal à 9 500 déterminé selon la méthode GPC citée plus haut.

Essai n° 21 :

Cet essai est effectué avec le même matériel, le même mode opératoire et les mêmes quantités de réactif que l'essai n° 2 à l'exception du fait que le quatrième bécher contient 30 % de la quantité totale de l'acide acrylique et que ce dernier a préalablement réagi avec la chaux.

Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un polyacrylate de sodium et de calcium totalement neutralisé dans un rapport correspondant à

une neutralisation des sites acides actifs égale à 70 % par le sodium et 30 % par le calcium. Le poids moléculaire  $M_w$  du polyacrylate ainsi obtenu selon l'invention est égal à 11 500 déterminé selon la méthode GPC citée plus haut.

5     Essai n° 22 :

Cet essai est effectué avec le même matériel, le même mode opératoire et les mêmes quantités de réactif que l'essai n° 1 à l'exception du premier bécher qui contient 400 grammes d'acide acrylique à 100 % et 50 grammes d'acrylamide, du troisième bécher qui contient 312 grammes de soude à 50 % et enfin du quatrième bécher qui contient 63 grammes d'hydroxyde de calcium.

Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un copolymère acide acrylique-acrylamide totalement neutralisé par l'ion sodium et par l'ion calcium dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites acides actifs égale à 70 % par le sodium et 30 % par le calcium. Le poids moléculaire  $M_w$  du copolymère ainsi obtenu selon l'invention est égal à 4 200 déterminé selon la méthode GPC citée plus haut.

Essai n°23 :

20     Cet essai est effectué avec le même matériel, le même mode opératoire et les mêmes quantités de réactif que l'essai n° 1 à l'exception du premier bécher qui contient 400 grammes d'acide acrylique à 100 % et 50 grammes d'AMPS, du troisième bécher qui contient 331 grammes de soude à 50 % et enfin du quatrième bécher qui contient 66 grammes d'hydroxyde de calcium.

25     Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un copolymère acide acrylique-AMPS totalement neutralisé par l'ion sodium et par l'ion calcium dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites acides actifs égale à 70 % par le sodium et 30 % par le calcium. Le poids moléculaire  $M_w$  du copolymère ainsi obtenu selon l'invention est égal à 4 600 déterminé selon la méthode GPC citée plus haut.

Essai n° 24 :

30     Cet essai est effectué avec le même matériel, le même mode opératoire et les mêmes quantités de réactif que l'essai n° 1 à l'exception du premier bécher qui contient 400 grammes d'acide acrylique à 100 % et 50 grammes d'acide méthacrylique, du troisième bécher qui contient 343 grammes de soude à 50 % et enfin du quatrième bécher qui contient 68 grammes d'hydroxyde de calcium.

Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un copolymère acide acrylique-acide méthacrylique totalement neutralisé par l'ion sodium et par l'ion calcium dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites acides actifs égale à 70 % par le sodium et 30 % par le calcium. Le poids moléculaire  $M_w$  du copolymère ainsi obtenu selon l'invention est égal à 4 200 déterminé selon la méthode GPC citée plus haut.

#### Essai n°25 :

Cet essai est effectué avec le même matériel, le même mode opératoire et les mêmes quantités de réactif que l'essai n° 3 à l'exception de la soude qui est remplacée par l'hydroxyde de potassium.

Le polymérisat alors obtenu en une seule étape est une solution jaune orangée correspondant à un polyacrylate de potassium et de calcium totalement neutralisé dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites acides actifs égale à 70 % par le potassium et 30 % par le calcium. Le poids moléculaire  $M_w$  du copolymère ainsi obtenu selon l'invention est égal à 5 500 déterminé selon la méthode GPC citée plus haut.

#### Exemple 2 :

Cet exemple concerne la préparation d'une suspension de carbonate de calcium grossier soumise à un broyage pour l'affiner en une suspension microparticulaire. Dans ce but, une suspension de carbonate de calcium grossier a été préparée à partir d'un carbonate de calcium naturel, en mettant en oeuvre :

- pour l'essai n° 26 illustrant l'essai témoin, une simple mise en suspension du carbonate de calcium dans l'eau à 25 % sans ajout d'agent dispersant a été réalisée, une dispersion à 76 % de concentration en matière sèche étant impossible à réaliser.
- pour l'essai n° 27 illustrant l'invention, le polyacrylate de l'essai n° 1 totalement neutralisé par de la soude et de l'hydroxyde de calcium dans un rapport correspondant à une neutralisation 70 % sodium - 30 % calcium.
- pour l'essai n° 28 illustrant l'invention, le polyacrylate de l'essai n° 2 totalement neutralisé par de la soude et de l'hydroxyde de calcium dans un rapport correspondant à une neutralisation 70 % sodium - 30 % calcium.

- pour l'essai n° 29 illustrant l'invention, le polyacrylate de l'essai n° 3 totalement neutralisé par de la soude et de l'hydroxyde de calcium dans un rapport correspondant à une neutralisation 70 % sodium - 30 % calcium.
- 5 - pour l'essai n° 30 illustrant l'invention, le polyacrylate de l'essai n° 4 totalement neutralisé par de la soude et de l'hydroxyde de calcium dans un rapport correspondant à une neutralisation 70 % sodium - 30 % calcium.
- 10 - pour l'essai n° 31 illustrant l'invention, le polyacrylate de l'essai n° 5 totalement neutralisé par de la soude et de l'hydroxyde de calcium dans un rapport correspondant à une neutralisation 70 % sodium - 30 % calcium.
- 15 - pour l'essai n° 32 illustrant l'invention, le polyacrylate de l'essai n° 6 totalement neutralisé par de la soude et de l'hydroxyde de calcium dans un rapport correspondant à une neutralisation 70 % sodium - 30 % calcium.
- 20 - pour l'essai n° 33 illustrant l'invention, le polyacrylate de l'essai n° 7 totalement neutralisé par de la soude et de l'hydroxyde de magnésium dans un rapport correspondant à une neutralisation 50 % sodium - 50 % magnésium.
- 25 - pour l'essai n° 34 illustrant l'invention, le polyacrylate de l'essai n° 8 totalement neutralisé par de la soude et de l'hydroxyde de magnésium dans un rapport correspondant à une neutralisation 50 % sodium - 50 % magnésium.
- 30 - pour l'essai n° 35 illustrant l'invention, le polyacrylate de l'essai n° 9 totalement neutralisé par de la soude et de l'hydroxyde de magnésium dans un rapport correspondant à une neutralisation 50 % sodium - 50 % magnésium.
- pour l'essai n° 36 illustrant l'invention, le polyacrylate de l'essai n° 10 totalement neutralisé par de la soude et de l'hydroxyde de magnésium dans un rapport correspondant à une neutralisation 50 % sodium - 50 % magnésium.
- pour l'essai n° 37 illustrant l'invention, le polyacrylate de l'essai n° 11 totalement neutralisé par de la soude et de l'hydroxyde de magnésium dans un rapport correspondant

à une neutralisation 50 % sodium - 50 % magnésium.

- pour l'essai n° 38 illustrant l'invention, le polyacrylate de l'essai n° 12 totalement neutralisé par de la soude et de l'hydroxyde de magnésium dans un rapport correspondant à une neutralisation 50 % sodium - 50 % magnésium.

- pour l'essai n° 39 illustrant l'invention, le polyacrylate de l'essai n° 13 totalement neutralisé par de la soude et de l'hydroxyde de magnésium dans un rapport correspondant à une neutralisation 50 % sodium - 50 % magnésium.

- pour l'essai n° 40 illustrant l'invention, le polyacrylate de l'essai n° 14 totalement neutralisé par de la soude et de l'hydroxyde de magnésium dans un rapport correspondant à une neutralisation 50 % sodium - 50 % magnésium.

- pour l'essai n° 41 illustrant l'invention, le polyacrylate de l'essai n° 15 totalement neutralisé par de la soude et de l'hydroxyde de magnésium dans un rapport correspondant à une neutralisation 50 % sodium - 50 % magnésium.

- pour l'essai n° 42 illustrant l'invention, le polyacrylate de l'essai n° 16 totalement neutralisé par de la soude et de l'hydroxyde de magnésium dans un rapport correspondant à une neutralisation 40 % sodium - 60 % magnésium.

- pour l'essai n° 43 illustrant l'invention, le polyacrylate de l'essai n° 17 partiellement neutralisé par de la soude et de l'hydroxyde de magnésium dans un rapport correspondant à une neutralisation 50 % sodium - 25 % magnésium.

- pour l'essai n° 44 illustrant l'invention, le polyacrylate de l'essai n° 18 totalement neutralisé par de la soude et de l'hydroxyde de calcium dans un rapport correspondant à une neutralisation 80 % sodium - 20 % calcium.

- pour l'essai n° 45 illustrant l'invention, le polyacrylate de l'essai n° 19 totalement neutralisé par de la soude, de l'hydroxyde de magnésium et de l'hydroxyde de calcium dans un rapport correspondant à une neutralisation 50 % sodium - 25 % magnésium - 25 % calcium.



- pour l'essai n° 46 illustrant l'invention, le polyacrylate de l'essai n° 20 totalement neutralisé par de la soude et de l'hydroxyde de magnésium dans un rapport correspondant à une neutralisation 50 % sodium - 50 % magnésium.
- 5 - pour l'essai n° 47 illustrant l'invention, le polyacrylate de l'essai n° 21 totalement neutralisé par de la soude et de l'hydroxyde de calcium dans un rapport correspondant à une neutralisation 70 % sodium - 30 % calcium.
- 10 - pour l'essai n° 48 illustrant l'invention, le copolymère acide acrylique - acrylamide de l'essai n° 22 totalement neutralisé par de la soude et de l'hydroxyde de calcium dans un rapport correspondant à une neutralisation 70 % sodium - 30 % calcium.
- 15 - pour l'essai n° 49 illustrant l'invention, le copolymère acide acrylique - AMPS de l'essai n° 23 totalement neutralisé par de la soude et de l'hydroxyde de calcium dans un rapport correspondant à une neutralisation 70 % sodium - 30 % calcium.
- 20 - pour l'essai n° 50 illustrant l'invention, le copolymère acide acrylique - acide méthacrylique de l'essai n° 24 totalement neutralisé par de la soude et de l'hydroxyde de calcium dans un rapport correspondant à une neutralisation 70 % sodium - 30 % calcium.
- pour l'essai n° 51 illustrant l'invention, le polyacrylate de l'essai n° 25 totalement neutralisé par de la potasse et de l'hydroxyde de calcium dans un rapport correspondant à une neutralisation 70 % potassium - 30 % calcium.

25 Pour chaque essai, on a préparé une suspension aqueuse à partir de carbonate de calcium provenant du gisement d'Orgon (France), de diamètre moyen de l'ordre de 50 micromètres.

La suspension aqueuse a une concentration en matière sèche de 76 % en poids par rapport à la masse totale à l'exception de l'essai témoin pour lequel la suspension a une concentration en  
30 matière sèche de 25 % en poids par rapport à la masse totale.

L'agent d'aide au broyage est introduit dans cette suspension selon les quantités indiquées dans le tableau ci-après, exprimées en pour cent en poids sec par rapport à la masse de carbonate de calcium sec à broyer.

La suspension circule dans un broyeur du type Dyno-Mill à cylindre fixe et impulseur tournant, dont le corps broyant est constitué par des billes de corindon de diamètre compris dans l'intervalle 0,6 millimètre à 1,0 millimètre.

- 5 Le volume total occupé par le corps broyant est de 1 150 centimètres cubes tandis que sa masse est de 2 900 g.

La chambre de broyage a un volume de 1 400 centimètres cubes.

- 10 La vitesse circonférentielle du broyeur est de 10 mètres par seconde.

La suspension de carbonate de calcium est recyclée à raison de 18 litres par heure.

- 15 La sortie du broyeur Dyno-Mill est munie d'un séparateur de mailles 200 microns permettant de séparer la suspension résultant du broyage et le corps broyant.

La température lors de chaque essai de broyage est maintenue à 60°C environ.

- 20 A la fin du broyage (To), on récupère dans un flacon un échantillon de la suspension pigmentaire. La granulométrie de cette suspension (% des particules inférieures à 1 micromètre) est mesurée à l'aide d'un granulomètre Sédigraph 5100 de la société Micromeritics.

- 25 La viscosité Brookfield de la suspension est mesurée à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type RVT, à une température de 20°C et des vitesses de rotation de 10 tours par minute et 100 tours par minute avec le mobile adéquat.

- 30 Après un temps de repos de 8 jours dans le flacon, la viscosité de la suspension est mesurée par introduction dans le flacon non agité du mobile adéquat du viscosimètre Brookfield type RVT, à une température de 20°C et des vitesses de rotation de 10 tours par minute et 100 tours par minute (viscosité AVAG = avant agitation).

Les mêmes mesures de viscosité sont également effectuées une fois le flacon agité et constituent les résultats de viscosité APAG (après agitation).

Tous ces résultats expérimentaux sont consignés dans les tableaux 1 et 1.bis suivants, qui de plus indiquent la consommation en pourcentage en poids d'agent d'aide au broyage utilisé pour obtenir la granulométrie indiquée :

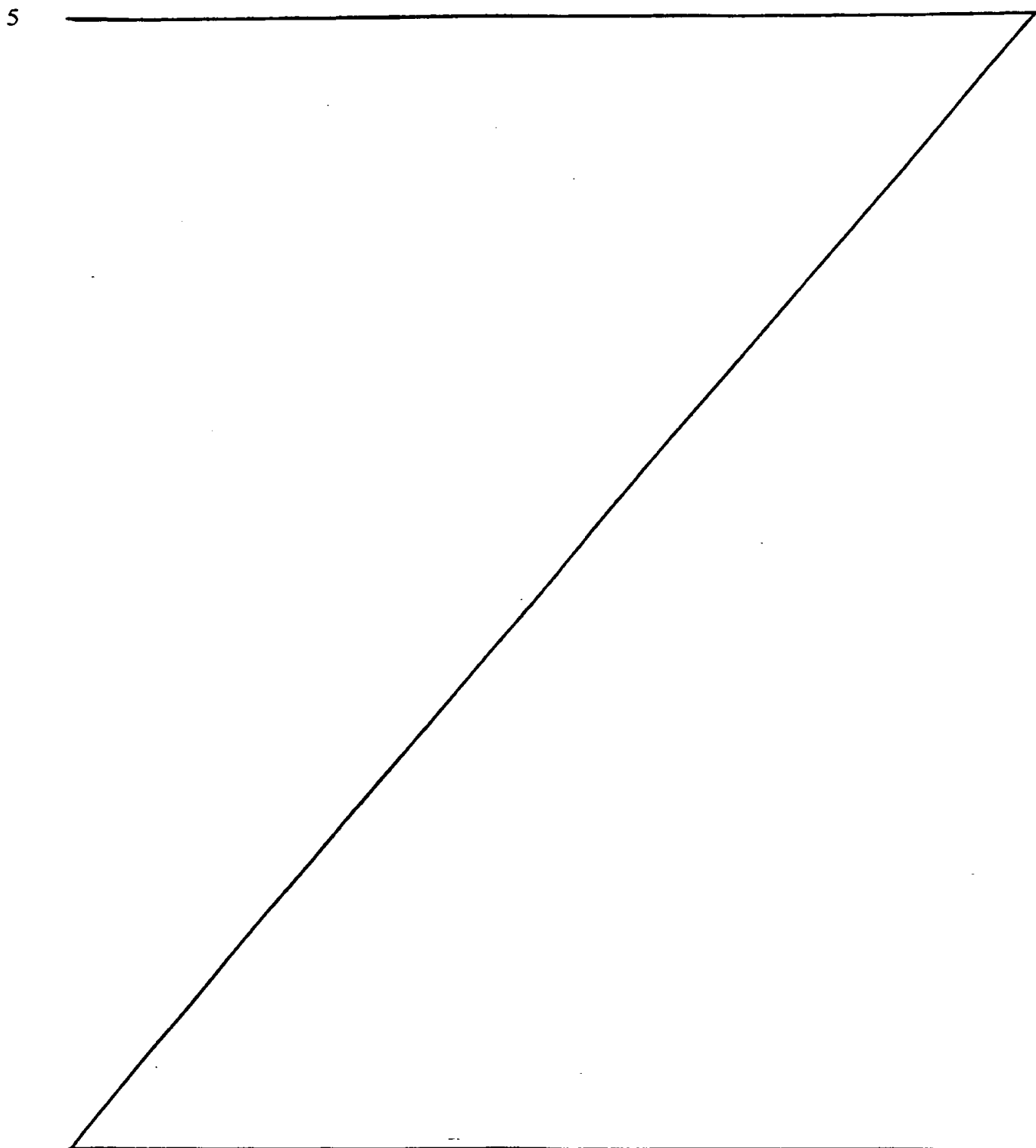


TABLEAU 1

ESSAIS N°	CONCENTRATION DE LA SUSPENSION EN MATIERE SECHE	AGENT D'AIDE AU BROYAGE			GRANULOMETRIE (% particules <1 µm)	VISCOSITE BROOKFIELD DE LA SUSPENSION (à 20°C en mPa.s)		
		Polymère Essai n°	Mw	Consommation en agent en % sec/sec		T0 10 T/min - 100 T/min	8 jours AVAG 10 T/min - 100 T/min	8 jours APAG 10 T/min - 100 T/min
26	25	-	-	-	-	800 - 450	20000 - 2500	1200 - 650
27	76	1	4400	1,27	80	1800 - 670	4555 - 1010	1860 - 680
28	76	2	5000	1,24	80	2090 - 660	7490 - 1370	2790 - 900
29	76	3	6200	1,26	80	1670 - 530	4555 - 1070	1880 - 685
30	76	4	7200	1,20	75,3	2300 - 775	6080 - 1210	1810 - 635
31	76	5	5500	1,30	80	2200 - 700	6000 - 1200	2000 - 700
32	76	6	3800	1,25	80	1900 - 690	5500 - 1100	1920 - 690
33	76	7	3800	1,26	76	1790 - 590	4400 - 1040	1400 - 460
34	76	8	8600	1,16	67	780 - 315	5600 - 1310	840 - 330
35	76	9	10000	1,26	72	2680 - 860	11800 - 1880	3230 - 1090
36	76	10	12600	1,25	65	1550 - 580	16800 - 2410	2240 - 790
37	76	11	2400	1,22	80	5055 - 1470	4660 - 3400	10860 - 2500
38	76	12	5500	1,28	77	2200 - 750	6400 - 1900	5500 - 1545
39	76	13	6000	1,32	70	1230 - 500	6000 - 1200	1300 - 525

AVAG : Mesure de la viscosité avant agitation de la suspension  
 APAG : Mesure de la viscosité après agitation de la suspension

L'essai n° 26 correspond au témoin  
 Les essais n° 27 à 39 correspondent à l'invention

TABLEAU 1.bis

ESSAIS N°	CONCENTRATION DE LA SUSPENSION EN MATIERE SECHE	AGENT D'AIDE AU BROYAGE			GRANULOMETRIE (% particules <1 µm)	VISCOSITE BROOKFIELD DE LA SUSPENSION (à 20°C en mPa.s)		
		Polymère Essai n°	Mw	Consommation en agent en % sec/sec		T0 10 T/min – 100 T/min	8 jours AVAG 10 T/min – 100 T/min	8 jours APAG 10 T/min – 100 T/min
40	76	14	8350	1,34	68	2410 - 820	15500 - 2340	2400 – 900
41	76	15	9700	1,28	73	7000 - 1600	28200 - 3600	16400 – 2600
42	76	16	4300	1,40	72	3000 - 1100	9000 - 2700	4200 – 1200
43	76	17	5000	1,25	78	2500 - 830	7000 - 2500	3500 – 1000
44	76	18	6000	1,25	77	2600 - 800	7500 - 1500	2200 - 700
45	76	19	5730	1,12	80	3500 - 1000	7500 - 1500	3700 – 1150
46	76	20	9500	1,27	74	3080 - 930	11080 - 1680	3100 – 1040
47	76	21	11500	1,20	72	4600 - 1400	16800 - 2150	2920 – 1075
48	76	22	4200	1,25	77	2200 - 800	6500 - 1300	2200 – 730
49	76	23	4600	1,25	80	1850 - 700	4700 - 1070	1930 – 710
50	76	24	4200	1,32	80	2500 - 750	7800 - 1800	2600 – 850
51	76	25	5500	1,15	80	5000 - 1500	12000 - 3000	6800 – 1850

AVAG : Mesure de la viscosité avant agitation de la suspension  
 APAG : Mesure de la viscosité après agitation de la suspension

Les essais n° 40 à 51 correspondent à l'invention

La lecture des tableaux 1 et 1 bis met en évidence l'efficacité des polymères de l'invention obtenus par le procédé selon l'invention comme agent d'aide au broyage de suspension aqueuse de matériaux minéraux à forte concentration en matière sèche.

5    **Exemple 3 :**

Cet exemple concerne l'utilisation d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium selon l'invention dans le domaine du papier ainsi que l'utilisation des polymères selon l'invention comme agent rétenteur d'eau. Dans ce but, on prépare différentes sauces de couchage 100 % carbonate de calcium qui sont composées de :

- 10        - 100 parties, exprimées en matière sèche, de la suspension aqueuse de carbonate de calcium à tester ;
- 10 parties, exprimées en matière sèche, d'un latex styrène-butadiène commercialisé par la société DOW sous le nom de « DL 950 » ;
- 15        - 0,25 partie, exprimée en matière sèche, d'un coliant commercialisé par la société COATEX sous le nom de Rheocoat™ 35.

Les différents essais sont :

**Essai n° 52 :**

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre une suspension de carbonate de calcium commercialisée par la société OMYA sous le nom de Hydrocarb™ 90 OG.

20    **Essai n° 53 :**

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre une suspension de carbonate de calcium de même granulométrie que la précédente et contenant le polymère selon l'invention de l'essai n° 6.

Pour ces 2 essais, la rétention d'eau des sauces de couchage est déterminée par la méthode décrite ci-après.

La sauce de couchage papetière à tester est soumise à une pression de 100 psi (7 bars) dans un cylindre standardisé, équipé d'une surface de type papier filtre capable de laisser passer l'eau.

Après 20 minutes, le volume d'eau collecté est mesuré en ml.

Plus le volume d'eau collecté au bout de 20 minutes est faible, meilleure est la rétention.

- 5 Pour ce faire, on utilise un filtre-presse « API Fluid Loss Measurement » (planche 1/1 figure 1) de la société Baroïd qui se compose essentiellement d'un étrier (1) muni d'une vis de serrage (2) permettant le blocage des trois parties du corps du filtre (3).

Ce corps (3) se compose :

- 10 - d'une embase (4) percée d'un trou et dotée d'un ajutage par lequel s'écoule le filtrat. Cette embase (4) supporte un tamis métallique (5) de 60 à 80 mesh sur lequel est placé le papier filtre (6) de 90 mm de diamètre (Whatman™ n° 50) dont l'équivalent est le type DURIEUX BLEU™ n° 3 ;
- d'un cylindre de diamètre intérieur de 76,2 mm et de hauteur de 128 mm ;
- 15 - d'un couvercle (7) muni d'une arrivée de gaz comprimé, dont l'étanchéité avec le cylindre est assurée à l'aide d'un joint plat (8), du même type que ceux (9) placés sur l'embase (4).

Pour utiliser le filtre-presse, on pose dans l'ordre :

- le joint (9) sur l'embase (4)
- le tamis (5) sur les joints (9)
- 20 - le papier filtre (6) sur le tamis (5)
- le second joint (10) sur le papier filtre (6)

et on emboîte le cylindre sur l'embase (4) avant de verrouiller le système à baillonnette.

Puis on remplit de sauce de couchage à tester (environ 480 g jusqu'à 3 cm du haut du cylindre), avant de poser le couvercle (7) sur le cylindre en intercalant un joint (8).

On place ensuite l'ensemble dans l'étrier (1) et on bloque à l'aide de la vis de serrage (2), puis on dispose d'une éprouvette (12) graduée sous l'ajutage.

- 5 On applique une pression de 7 bars en déclenchant simultanément un chronomètre.

On note alors après 20 minutes le volume de fluide recueilli dans l'éprouvette (12). La précision du résultat obtenu est de  $\pm 0,2$  ml.

Les résultats de la mesure de rétention d'eau obtenus selon la méthode décrite plus haut dans la description sont rassemblés dans le tableau 2 ci-après.

- 10 Figurent également dans le tableau 2, les résultats des mesures de viscosité Brookfield déterminées à 10 et 100 tours par minute à 25°C à l'aide d'un viscosimètre Brookfield de type DV-1 équipé du mobile adéquat.

TABLEAU 2 :

15

Essai n°		Art antérieur	Invention
		52	53
FORMULATIONS :			
<u>Pigments</u> :			
Carbonate de calcium Hydrocarb™ 90 OG		100	100
Carbonate de calcium selon l'invention			
<u>Latex</u> :			
DL 950		10	10
<u>Coliants</u> :			
Rheocoat™ 35		0,25	0,25
Extrait sec (%)		66,2	66,2
pH		9	9
Viscosités Brookfield (mPa.s)	10 tr/min	2 700	3 570
	100 tr/min	632	715
Rétention d'eau API (ml)	Vol en 20 min	3,25	2,65



La lecture du tableau 2 met en évidence l'utilisation de suspensions aqueuses de matériaux minéraux selon l'invention dans le domaine du papier ainsi que l'utilisation des polymères selon l'invention comme agent de rétention d'eau dans l'industrie papetière.

#### 5 Exemple 4 :

Cet exemple concerne l'utilisation des suspensions aqueuses de matériaux minéraux selon l'invention dans une peinture aqueuse mate intérieure. Dans ce but, on évalue l'efficacité dispersante des polymères selon l'invention contenus dans les suspensions aqueuses de matériaux minéraux selon l'invention mises en oeuvre dans une formulation peinture mate intérieure.

Ainsi, pour les essais n° 54 et 55, nous rajoutons sous agitation 0,12 % en poids sec du dispersant testé, par rapport au poids total d'une même formulation peinture aqueuse mate, dans un récipient contenant déjà 144,5 g d'eau et 1 g d'ammoniaque à 28 %.

Après quelques secondes d'agitation suivant l'introduction du polymère à tester dans l'eau ammoniaquée, on introduit successivement les autres constituants de la dite peinture aqueuse mate qui sont :

2 g	d'un biocide commercialisé par la société Troy sous le nom de MERGAL™ K6N
1 g	d'un antimousse commercialisé par la société Henkel sous le nom de NOPCO™ NDW
69 g	d'oxyde de titane rutile commercialisé par la société Millenium sous le nom TIONA RL68
311,4 g	de carbonate de calcium naturel commercialisé par la société OMYA sous le nom DURCAL™ 5
204 g	de carbonate de calcium naturel commercialisé par la société OMYA sous le nom HYDROCARB™
154,7 g	d'un liant styrène-acrylique en dispersion commercialisé par la société Rhodia sous le nom de RHODOPAS™ DS 910
10 g	de monoéthylène glycol
10 g	d'un agent de coalescence commercialisé par la société Eastman Chemicals sous le nom Texanol
10,0 g	d'un épaississant commercialisé par COATEX sous le nom RHEO™ 3000
qsp 1000 g en eau.	

Les divers essais sont :

Essai n° 54 :

5 Cet essai est l'essai témoin illustrant l'art antérieur et mettant en œuvre un polyacrylate de sodium commercialisé par la société Coatex sous le nom Coatex P50.

Essai n° 55 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre le polymère selon l'invention de l'essai n° 6.

- 10 Pour chacun de ces essais, après quelques minutes d'agitation de la composition aqueuse ainsi réalisée, on mesure les viscosités Brookfield des différentes compositions à 25°C, à 10 tours par minute et 100 tours par minute à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type RVT équipé du mobile adéquat.
- 15 La stabilité rhéologique dans le temps et en température des formulations est déterminée par la mesure des viscosités Brookfield à 10 tours par minute et 100 tours par minute à 25°C de ces formulations après un stockage sans agitation de 24 heures et d'une semaine, à température ambiante.
- 20 Tous les résultats sont rassemblés dans le tableau 3 suivant :

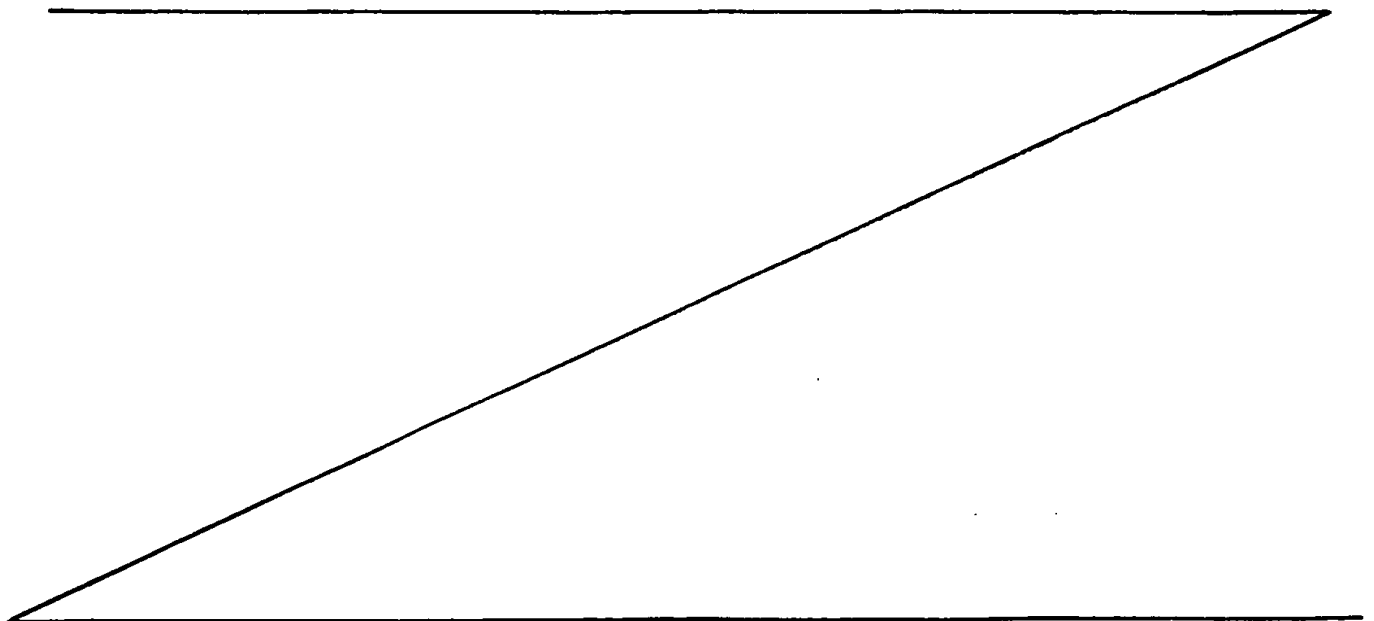


TABLEAU 3

	ESSAI n°	DISPERSANT SEC % POIDS	VISCOSITE BROOKFIELD DE LA PEINTURE		
			T = 0 10 T/min - 100 T/min (mPa.s)	T = 24 heures 10 T/min - 100 T/min (mPa.s)	T = 1 semaine, 25°C 10 T/min - 100 T/min (mPa.s)
Art antérieur	54	0,12	13 700 - 3 700	17 000 - 4 900	19 400 - 5 600
Invention	55	0,12	12 600 - 3 400	15 900 - 4 600	18 200 - 5 050

La lecture du tableau 3 met en évidence l'utilisation de suspensions aqueuses de matériaux minéraux selon l'invention dans le domaine de la peinture.

Exemple 5 :

- 5 Cet exemple a pour but d'illustrer l'utilisation des polymères selon l'invention dans le traitement des eaux comme agent anti-tartre, par mesure du retard de la précipitation des ions alcalino-terreux et plus particulièrement du carbonate de calcium contenus dans les eaux naturelles ou artificielles salines ou non en présence des dits polymères.
- 10 Pour ce faire et pour chacun des essais on introduit, dans un ballon d'un litre muni d'un réfrigérant, de l'eau de ville contenant 5 ppm en poids sec de chacun des polymères à tester, à l'exception de l'essai n° 56 qui constitue l'essai témoin et pour lequel l'eau de ville ne contient aucun polymère.
- 15 Les essais n° 57 et 58 illustrant l'invention correspondent à la mise en oeuvre respective des polymères des essais n° 6 et 11.

Cette eau est chauffée à ébullition et à reflux. A  $T = 0$ , c'est à dire lorsque la première couronne de bulles apparaît (début de l'ébullition) on effectue une prise d'essai de 20 ml. Cette eau est  
20 immédiatement filtrée sur un filtre Millipore à 0,45 micron puis transférée dans un bécher de 100 ml pour être dosée par l'EDTA. Dans ce but, on introduit dans le bécher un comprimé tampon indicateur MERCK référence 108430, 3 ml de tampon ammoniacal que l'on agite à l'aide d'un barreau magnétique, puis l'eau filtrée. Après quelques secondes d'agitation, l'EDTA  
25 5.10<sup>-3</sup> M est coulé à l'aide d'une burette jusqu'à coloration vert franc. Le calcul du TH (titre hydrotimétrique) obtenu est Volume EDTA coulé x 2,5 = TH en ° français (1 degré français = 10 mg exprimé en CaCO<sub>3</sub> par litre d'eau), la valeur obtenue est alors notée TH 0. De même des prises d'échantillons sont effectuées après 15 et 30 minutes d'ébullition. Les valeurs TH obtenues sont alors notées TH 15 et TH 30 et référencées dans le tableau 4 suivant :

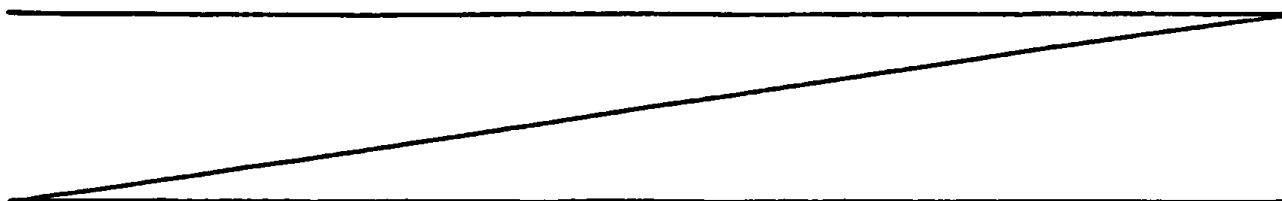


TABLEAU 4

	ESSAI n°	AGENT ANTI-TARTRE	TH 0	TH 15	TH 30
TEMOIN	56	-	29,4	7,9	6,6
INVENTION	57	Polymère essai n° 6	29,5	20,1	15,8
INVENTION	58	Polymère essai n° 11	29,4	21,5	16,5

La lecture du tableau n° 4 met en évidence l'efficacité des polymères de l'invention obtenus par le procédé selon l'invention comme agent anti-tartre.

5 Exemple 6 :

Cet exemple concerne des formulations alcalines chlorées utilisées, entre autre, comme agent de blanchiment et désinfectant en détergence mais pourrait également concerner d'autres formulations de blanchiment communément rencontrées en détergence.

10 Il a plus particulièrement pour but d'illustrer que l'utilisation des polymères selon l'invention comme agent anti-tartre et dispersant dans ces formulations ne nuit pas à la stabilité d'une composition alcaline chlorée en évitant une chute de degré chlorométrique qui impliquerait une perte d'efficacité de la solution d'hypochlorite contenue dans la composition détergente.

15 Ainsi pour chaque essai on ajoute sous agitation, et dans un bécher de 200 ml contenant 50,65 grammes d'eau, 29,35 grammes d'eau de javel à 36,96 degré chlorométrique et 15 grammes de soude à 50 %.

20 Une fois ce mélange homogénéisé, on rajoute 5 grammes du polymère à tester en l'état à l'exception de l'essai n° 59 témoin pour lequel aucun polymère n'est ajouté.

Après avoir attendu le refroidissement du mélange, on procède à la dilution de 10 ml dudit mélange dans 100 ml d'eau.

25 Cette dilution faite, on procède au dosage des hypochlorites présents dans 20 ml de la composition alcaline chlorée diluée.

30 Ce dosage des hypochlorites est effectué par la méthode de Bunsen basée sur le principe de l'oxydation des ions iodures par les ions hypochlorites. L'iode alors libéré est titré par une solution de thiosulfate de sodium 0,1 N qui nous permet d'accéder par calcul au degré chlorométrique de la composition alcaline chlorée.

Ainsi pour la prise d'essai de 20 ml le degré chlorométrique (°Cl) est :

35

$$^{\circ} \text{Cl} = \frac{\text{Volume thiosulfate de sodium}}{20} \times 11,2$$

La valeur obtenue pour l'essai témoin n° 59 sert alors de valeur de référence et constitue les 100 % d'hypochlorite présent dans la formulation.

Les différents essais effectués sont :

5

Essai n° 59 :

Essai témoin, aucun polymère.

Essai n° 60 :

10 Essai illustrant l'art antérieur et mettant en oeuvre un polyacrylate de sodium obtenu selon un quelconque procédé de l'art antérieur et de poids moléculaire  $M_w$  égal à 5500.

Essai n° 61 :

Essai illustrant l'invention et mettant en oeuvre le polymère de l'essai n° 2 selon l'invention.

15

Pour chacun de ces essais, on procède à une détermination du degré chlorométrique par la même méthode de dosage après 24 heures et 8 jours.

20

Les résultats en pourcentage d'hypochlorite restant par rapport au témoin figurent dans le tableau 5 suivant :

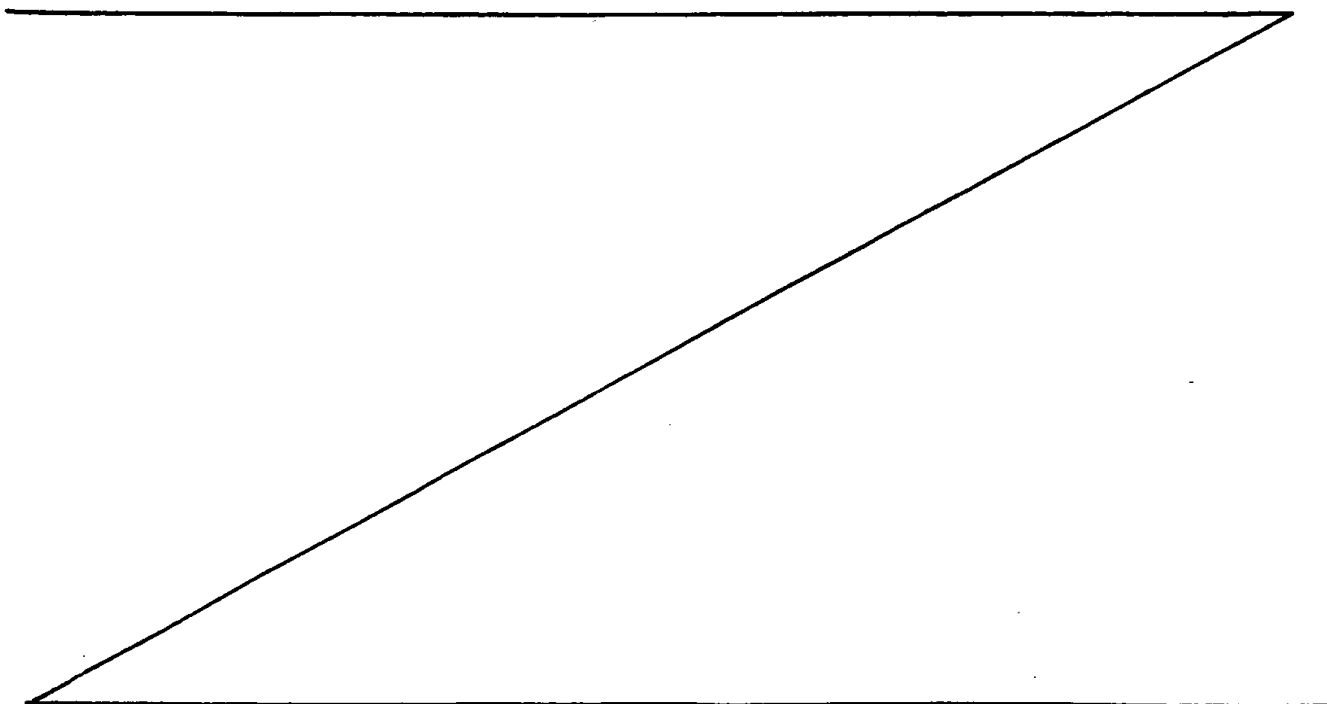


TABLEAU 5

ESSAI n°	POLYMERE	T0 (%)	24 heures (%)	8 jours (%)
TEMOIN	.	100	100	99,5
ART ANTERIEUR	Polyacrylate de sodium de $M_w = 5500$	100	98,4	90,6
INVENTION	Polymère de l'essai n° 2	100	99,5	95,0



La lecture du tableau 5 ci-dessus permet de mettre en évidence l'évolution du degré chlorométrique de chacune des solutions et d'illustrer que les polymères selon l'invention, obtenus par le procédé de l'invention, permettent de ne pas déstabiliser le degré chlorométrique de la composition alcaline chlorée.

5

#### Exemple 7 :

Cet exemple concerne l'utilisation de polymère selon l'invention dans le domaine de la céramique.

10

Pour ce faire, on effectue tout d'abord des tests d'efficacité du polymère comme agent de dispersion d'argile pour barbotine puis des tests d'efficacité comme agent de broyage des argiles mises en œuvre dans le domaine des céramiques.

#### 15 Test d'efficacité comme agent de dispersion :

Pour ce faire, on pèse l'eau brute et le polymère selon l'invention à tester dans un bécher de 500 ml mis sous agitation à l'aide d'une pale de diamètre 70 mm. Puis on ajoute l'argile en pluie et on disperse 20 minutes à 1 200 tr/min.

20

Matières premières	Quantité (g)
Eau brute	300,09
Polymère de l'essai n° 6	1,538
Argile	200,00
Quantité de dispersant sec / sec	0,30 %

25

La barbotine ainsi réalisée est transférée dans un viscosimètre à écoulement du type viscosimètre Lehmann. On effectue une première mesure de viscosité au temps  $T_0$  puis une seconde au temps  $T_{10\text{min}}$ .

Les temps d'écoulement relevés sont de 27,4 s pour la mesure à  $T_0$  et 31,05 s pour la mesure à  $T_{10\text{min}}$ . Sachant qu'un polymère est acceptable lorsque le temps d'écoulement à  $T_0$  est inférieur à

30 s et le temps à  $T_{10 \text{ min}}$  est inférieur à 35 s, le polymère selon l'invention est parfaitement utilisable pour la dispersion d'argile pour barbotine.

**Test d'efficacité comme agent de broyage des argiles :**

5

Dans une jarre en céramique de 400 ml, on pèse 300 g de billes de céramique de diamètre 16 mm (soit environ 35 billes). On pèse ensuite l'argile puis l'eau brute et enfin le polymère selon l'invention. On ferme la jarre et on la place sur le broyeur. On broie ensuite 10 minutes à 560 tr/min. On stoppe enfin le broyeur et on remplit une coupe Ford 4 avec la barbotine.

10

Matières premières	Quantité (g)
Argile	133,33
Eau brute	200,06
Polymère de l'essai n° 6	1,367
Quantité de dispersant sec / sec	0,40 %

15

On mesure le temps d'écoulement à la coupe Ford n° 4 ( $T_0$ ), on conserve la barbotine et on fait une seconde mesure au temps  $T_{5 \text{ min}}$ . Le temps d'écoulement à  $T_0$  est de 22,5 s et celui à  $T_{5 \text{ min}}$  de 26,7 s. Sachant que pour être utilisable en broyage, le polymère doit permettre l'obtention d'une barbotine ayant un temps d'écoulement  $T_0$  inférieur à 25 s et une augmentation du temps d'écoulement à 5 min inférieure à 25 % de la valeur au temps  $T_0$ , ceci afin de permettre une vidange complète et rapide des broyeurs industriels, le polymère selon l'invention est utilisable comme agent de broyage des argiles pour une application en céramique.

20

**Exemple 8 :**

25

Cet exemple concerne l'utilisation de polymères selon l'invention comme agent fluidifiant d'un fluide de forage.

**1/ Mode opératoire :**

Dans un bol d'Hamilton Beach, on pèse l'eau de mer synthétique. On place sous agitation à l'Hamilton Beach et on ajoute en pluie les différentes argiles et poudres en agitant 10 minutes

entre chaque ajout. On ajuste le pH à 10,5 à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium à 50 %. On ajoute le polymère selon l'invention à tester et on agite encore 10 minutes. On ajuste à nouveau le pH à 10,5 à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium à 25 %. On verse la boue obtenue dans une cellule de roulage et on la place dans l'étuve de roulage en température pour  
 5 laisser vieillir une nuit à 150°C avec roulage (environ 70 tours/minute).

## 2/ Formulation :

Matières premières	Quantité (g)
Eau de mer	375,9
Argile gonflante	17,655
Argile de charge	10,088
Baryte	277,5
Agent réducteur de filtrat	5,35
Polymère de l'essai n° 16	7,5
Quantité de dispersant sec / sec	0,96 %

Après roulage, la cellule est refroidie, la boue est versée dans un bol d'Hamilton Beach et agitée pendant 3 min. A l'issue de cette agitation, les paramètres rhéologiques de la boue sont mesurés au moyen d'un viscosimètre Fann. La viscosité plastique (Vp) trouvée est de 30 mPa.s, la limite d'écoulement (Yv) de 16 et les gels 10s et 10 min de 3,5 et 8 mPa.s. Le polymère selon  
 15 l'invention permet donc d'obtenir une viscosité correcte de la boue (Vp) autorisant un pompage facile ainsi qu'une limite d'écoulement permettant un bon maintien en suspension des déblais (cuttings). La faible augmentation du gel entre 10 s et 10 min permet une reprise facile du pompage après un arrêt du puits.

## Exemple 9 :

Cet exemple concerne l'utilisation de polymère selon l'invention comme co-builder dans les lessives à bas taux de phosphate.  
 25

Une lessive ayant la composition sèche suivante est préparée par la mise en suspension ou slurry puis par l'atomisation à contre-courant dans un atomiseur à tête d'injection haute pression.

## Composition :

	Builder (Tripolyphosphate de sodium).....	17.
	Co-builder (polymère selon l'invention à tester).....	8.
5	Tensio-actif (N-Docécyl benzène sulfonate).....	18.
	Stabilisant (Méta silicate de sodium) .....	7.
	Stabilisant (silicate de magnésium).....	2.
	Agent de blanchiment (perborate de sodium) .....	21.
	Activateur de blanchiment.....	2.
10	Agent de remplissage (sulfate de sodium).....	25.

La lessive est ensuite utilisée pour laver un carré de coton souillé, dans les conditions suivantes :

15	Température évoluant de.....	25 à 65°C.
	Durée du cycle de lavage.....	45 min.
	Dureté de l'eau .....	300 ppm en équivalent $\text{CaCO}_3$ (Ca : Mg = 2/1).
	Concentration en poudre lavante .....	10 g/l.

- 20 L'efficacité du polymère est mesurée par la blancheur moyenne (réflectance) de la pièce de coton. Une pièce lavée avec une poudre lavante dans laquelle le polymère selon l'invention est remplacé par de l'agent de remplissage donne une réflectance de 52 % alors qu'avec le polymère selon l'invention de l'essai n° 2, la réflectance est de 56 %. Cette augmentation traduit une blancheur accrue apportée par la propriété qu'a le polymère de réduire la formation
- 25 de sels alcalino-terreux insolubles lors du lavage.

- REVENDICATIONS -

- 1/ Procédé d'obtention d'homopolymères et/ou copolymères, en solution aqueuse, de monomères éthyléniquement insaturés caractérisé par la mise en œuvre de l'acide phosphoreux et/ou de ses sels ou encore de l'hypophosphite de sodium et par la neutralisation au cours de la polymérisation des monomères éthyléniquement insaturés par ajout en continu tout d'abord de bases telles que l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium ou l'hydroxyde de lithium puis de bases des alcalino-terreux telles que l'hydroxyde de calcium, l'oxyde de calcium, l'hydroxyde de magnésium ou l'oxyde de magnésium.
- 2/ Procédé d'obtention d'homopolymères et/ou copolymères selon la revendication 1 caractérisé en ce que la quantité totale nécessaire de l'acide phosphoreux mis en œuvre est introduite avant le début de la polymérisation comme charge dans le pied de cuve du réacteur de polymérisation.
- 3/ Procédé d'obtention d'homopolymères et/ou copolymères selon la revendication 1 caractérisé en ce que tout ou partie de la quantité nécessaire de l'hypophosphite de sodium est introduite avant le début de la polymérisation comme charge dans le pied de cuve du réacteur.
- 4/ Procédé d'obtention d'homopolymères et/ou copolymères selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que la quantité nécessaire mise en œuvre de l'acide phosphoreux et/ou de ses sels ou encore de l'hypophosphite de sodium est supérieure ou égale à 0,5 % en poids par rapport à la masse totale du ou des monomères.
- 5/ Procédé d'obtention d'homopolymères et/ou copolymères selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium ou l'hydroxyde de lithium sont ajoutés sous forme de solution, sous forme de poudre ou sous forme de pastilles.
- 6/ Procédé d'obtention d'homopolymères et/ou copolymères selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que l'hydroxyde de calcium, l'oxyde de calcium, l'hydroxyde de magnésium ou l'oxyde de magnésium sont ajoutés sous forme de suspension, sous forme de poudre ou sous forme des sels des monomères anioniques correspondants tels que l'acrylate ou méthacrylate de calcium ou bien l'acrylate ou méthacrylate de magnésium.

7/ Procédé d'obtention d'homopolymères et/ou copolymères selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que le ou les monomères éthyléniquement insaturés sont choisis parmi l'un au moins des monomères ou comonomères anioniques éthyléniquement insaturés tels que l'acide acrylique et/ou méthacrylique, itaconique, crotonique, fumarique, anhydride maléique ou encore, isocrotonique, aconitique, mésaconique, sinapique, undécylénique, angélique, l'acide acrylamido méthyl propane sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium ou sont éventuellement choisis parmi les comonomères non ioniques éthyléniquement insaturés tels que l'acrylamide et/ou le méthacrylamide, et préférentiellement choisis parmi l'acide acrylique et/ou méthacrylique.

8/ Procédé d'obtention d'homopolymères selon la revendication 7 caractérisé en ce que le monomère éthyléniquement insaturé est l'acide acrylique.

9/ Polymère en solution aqueuse obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le taux de neutralisation des sites acides actifs est compris entre 40 % et 90 % bornes incluses pour les ions sodium, potassium ou lithium et entre 10 % et 60 % bornes incluses pour les ions calcium et magnésium.

10/ Polymère en solution aqueuse selon la revendication 9 caractérisé en ce qu'il est sous forme totalement neutralisé.

11/ Polymère en solution aqueuse selon la revendication 9 caractérisé en ce qu'il est partiellement neutralisé.

12/ Polymère en solution aqueuse selon l'une quelconque des revendications 9 à 11 caractérisé en ce qu'il a un poids moléculaire en poids  $M_w$  compris entre 2 000 et 16 000, préférentiellement entre 3 500 et 6 500, déterminé par GPC aqueuse dont les standards, utilisés comme étalons, appartiennent à une série de polyacrylates de sodium commercialisée par la société Polymer Standards Service sous les noms de PSS-PAA variant de 18K à 2K.

13/ Utilisation du polymère en solution aqueuse selon l'une des revendications 9 à 12 comme agent d'aide au broyage et/ou comme agent de dispersion de matériaux minéraux en milieu aqueux.

14/ Utilisation du polymère en solution aqueuse selon l'une des revendications 9 à 12 comme agent de rétention d'eau dans l'industrie papetière.

5 15/ Utilisation du polymère en solution aqueuse selon l'une quelconque des revendications 9 à 12 comme agent séquestrant ou inhibiteur de précipitation et/ou d'incrustations minérales dans le traitement des eaux industrielles et/ou domestiques.

10 16/ Utilisation du polymère en solution aqueuse selon l'une quelconque des revendications 9 à 12 comme agent anti-tartre et anti-corrosion dans le domaine de l'osmose inverse et de l'ultrafiltration.

17/ Utilisation du polymère en solution aqueuse selon l'une quelconque des revendications 9 à 12 comme agent fluidifiant des fluides de forage.

15 18/ Utilisation du polymère en solution aqueuse selon l'une quelconque des revendications 9 à 12 dans le domaine de la détergence comme agent anti-tartre et dispersant ne déstabilisant pas le degré chlorométrique des hypochlorites présents dans les formulations détergentes ou comme agent stabilisant des zéolithes ou bien encore comme builder ou co-builder.

20 19/ Suspensions aqueuses de matériaux minéraux contenant le polymère selon l'une quelconque des revendications 9 à 12.

25 20/ Utilisation des suspensions aqueuses de matériaux minéraux selon la revendication 19 dans le domaine du papier, de la peinture, de la céramique, des fluides de forage et de la détergence.

30

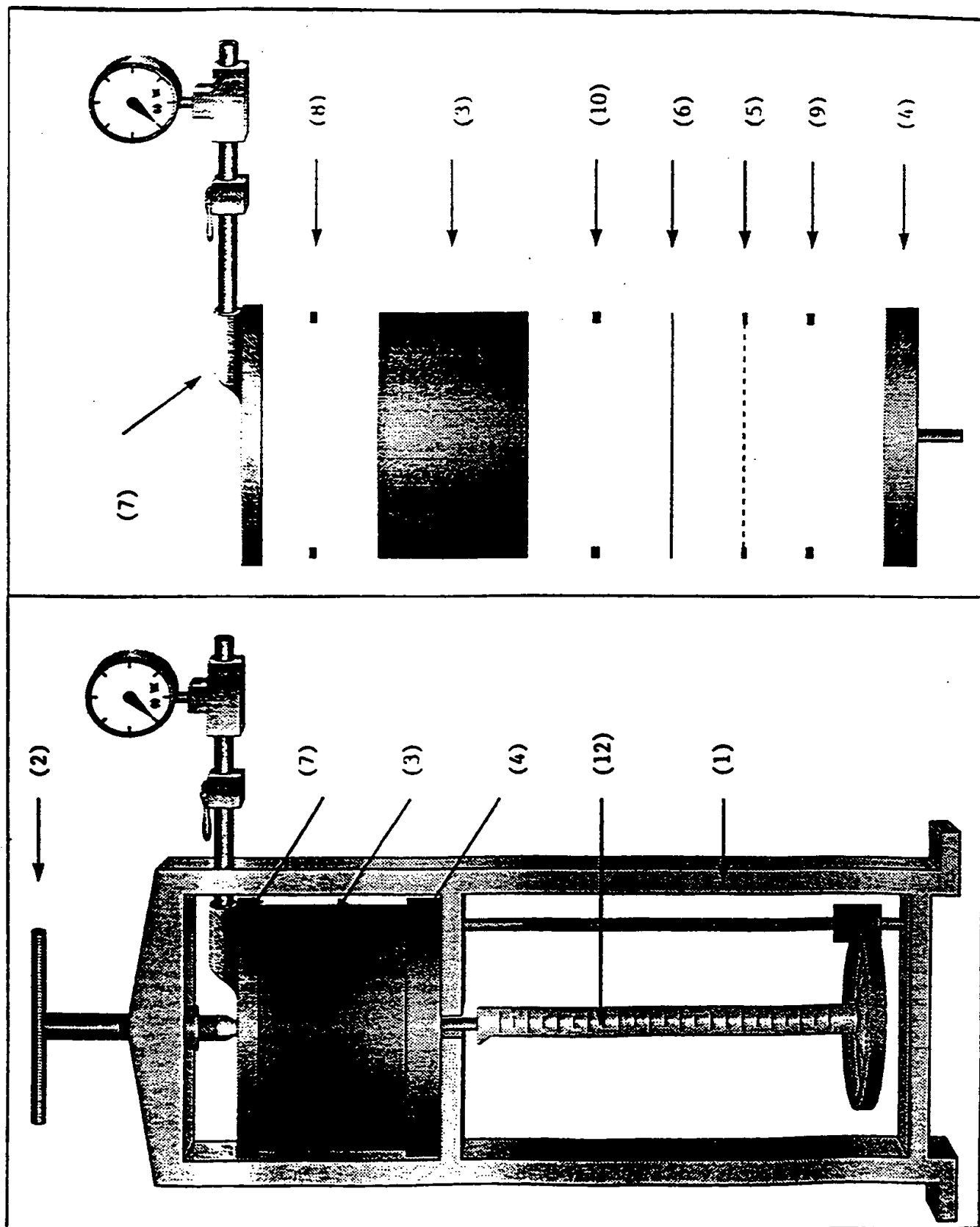
35

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**  
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



1/1

FIGURE 1



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**